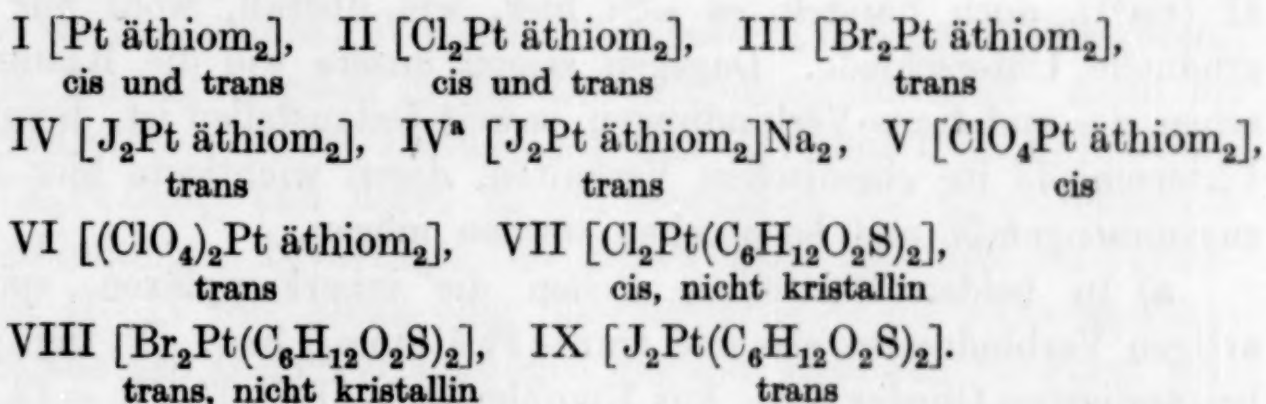


Über Konstitution, optische Aktivität und photochemisches Verhalten von Platokomplexen. III.¹⁾

Von I. LIFSCHITZ und W. FROENTJES

Mit 8 Abbildungen im Text

1. In Fortsetzung unserer Studien an Sulfin-platokomplexen haben wir zunächst versucht, eine Reihe weiterer Platoverbindungen der S-äthyl- α -thiomilchsäure darzustellen. In reiner und, bis auf zwei Ester, wohlkristallisierter Form wurden bisher die folgenden Komplexverbindungen der razemischen wie aktiven Säure erhalten:



Ferner erhält man eine Lösung von cis-[Br₂Pt äthiom₂] beim Ausschütteln einer frisch bereiteten Lösung von [Pt äthiom₂] in 10 n-Bromwasserstoffsäure mit Chloroform. Die so erhaltene, trockene cis-Salz-Lösung ist grünlichgelb, zeigt gleichen Drehungssinn wie die Ausgangssäure²⁾ und scheidet langsam schon im Dunkeln, rasch bei Bestrahlung und beim Abdunsten Kristalle des in Chloroform völlig unlöslichen, in entgegengesetztem Sinne drehenden, orangegelben trans-Salzes ab. Fluoride [F₂Pt äthiom₂] waren nicht zu fassen. Umsetzungen von [Cl₂Pt äthiom₂] mit Cyankali führten zu weißen, offenbar hochkomplexen Stoffen. Ebensowenig konnten Rhodanide: [(CNS)₂Pt äthiom₂] in reiner Form erhalten werden. Ob die gelben Lösungen in Alkohol und Acetonitril, die man durch Schütteln von [Cl₂Pt äthiom₂]-Lösungen in diesen Medien mit trockenem Natrium-

¹⁾ I. Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 173; II. ebenda, 232 (1937), 161.

²⁾ Also wie die Säure, die in dem angewendeten [Pt äthiom₂] enthalten war.

rhodanid erhält, einfache, obiger Formel entsprechende Rhodanide enthalten, ist nicht zu entscheiden. Die Reindarstellung dieser und weiterer Plato-äthiom-komplexe scheiterte vielfach an deren zu hoher Löslichkeit¹⁾, die einerseits Trennung von beigemengtem Alkalisalz unmöglich machte, andererseits bewirkte, daß z. B. die Natriumsalze der Nitrito- und Sulfitokomplexe: $[(O_2N)_2Pt \text{ äthiom}_2]Na_2$, bzw. $[SO_3Pt \text{ äthiom}_2]Na_2$ unserer Reihe nur in sirupöser, stark hygroskopischer Form erhalten wurden. Aus demselben Grunde konnten auch die Ester VII und VIII nur analysenrein, aber nicht kristallin erhalten werden.

2. Die Einzelheiten der Darstellung, Analyse und Eigenschaften der genannten Stoffe werden im präparativen Teile gegeben. Im ganzen zeigen die Komplexverbindungen der Äthylthiomilchsäure so weitgehend analoges chemisches Verhalten wie die der S-Äthylthioglykolsäure L. RAMBERG's, daß dessen Beobachtungen vielfach bei der Diskussion herangezogen werden können. Allerdings ist z. B. $cis-[Cl_2Pt \text{ thgl}_2]$ anscheinend beständiger als unsere Verbindung II [cis^2)], doch handelt es sich hier, wie überall, wohl nur um graduelle Unterschiede. Dagegen zeigen unsere wie die RAMBERG'schen cis - und $trans$ -Verbindungen, soweit festzustellen ist, dieselben Unterschiede im chemischen Verhalten, deren wichtigste hier kurz zusammengefaßt und besprochen werden mögen.

a) In beiden Salzreihen stellen die innerkomplexen, spiranartigen Verbindungen cis - und $trans-[Pt \text{ äthiom}_2]$ bzw. $-[Pt \text{ thgl}_2]$ die beständigsten Glieder dar. Aus Komplexionen $[PtX_4]''$, ($X = Cl, Br, NO_3, SO_4$), verdrängen sowohl Äthylthiomilchsäure als auch Äthylthioglykolsäure leicht sämtliche Liganden³⁾, aus $cis-[(NH_3)_2PtX_2]$ sogar den Ammoniak⁴⁾ unter Bildung der genannten innerkomplexen Verbindungen. Dagegen werden die Ester $[Cl_2Pt(SC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot COOR)_2]$ durch Ammoniak in Platodiamminsalz verwandelt. Die innerkom-

¹⁾ Mit Ausnahme des in Wasser schwerlöslichen $trans-[Pt \text{ äthiom}_2]$ sind die Platokomplexe der Äthylthiomilchsäure durchgehends leichter löslich als die der Thioglykolsäure, vgl. die Angaben in der I. und II. Mitteilung.

²⁾ RAMBERG kann sein „ α -Chlorid“ ohne Veränderung in Salzsäure lösen und in dieser Lösung, die sogar erwärmt werden durfte, tagelang unverändert halten. Seine „ β -Verbindung“ geht beim Schmelzen (110°) in α -Form über, ebenso der β -Ester $[Cl_2Pt(C_5H_{10}O_2S)_2]$, während bei uns die α -(cis -)Form beim Schmelzen in β -($trans$ -)Form übergeht usw.

³⁾ Schwieriger, aber immerhin möglich, ist selbst die Verdrängung von $X = NO_2$.

⁴⁾ Nicht aber aus dem $trans$ -Diamminsalz.

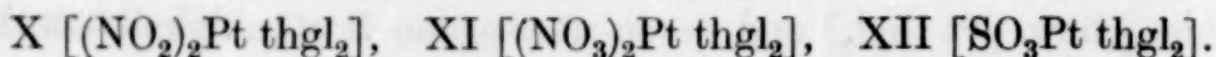
plexen Verbindungen $[\text{Pt äthiom}_2]$ und $[\text{Pt thgl}_2]$ bilden sich nicht nur aus den Halogensalzen II—IV, den Perchloraten V und VI, sondern sogar unmittelbar aus den Estern VII—IX auf Zusatz von Alkali oder Silbernitrat zurück. Umgekehrt sind zahlreiche Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{X}_2\text{Pt äthiom}_2]$ überhaupt nicht darstellbar, $[\text{X} = \text{F}, \text{NO}_3, \text{NO}_2 \text{ usw.}^1]$, andere, wie noch gezeigt werden wird, sehr leicht hydrolysierbar, wobei eventuell zunächst Verbindungen $[\text{XPt äthiom}_2]$ entstehen können. Durchgehends tritt also die Neigung zur Bildung der innerkomplexen, spiranartigen Verbindungen $[\text{Pt-äthiom}_2]$ bzw. $[\text{Pt thgl}_2]$ und deren überlegene Beständigkeit deutlich hervor und bewirkt, daß die einfachen Verbindungen $[\text{X}_2\text{Pt äthiom}_2]$ und $[\text{X}_2\text{Pt thgl}_2]$ wesentlich schwieriger darstellbar sind als die analogen Komplexe mit einfachen Sulfinen der allgemeinen Formel $[\text{X}_2\text{Pt}(\text{SR}_2)_2]$, in der R einen neutralen Alkylrest bedeutet.

b) Die cis- und trans-Formen sowohl von $[\text{Pt äthiom}_2]$ als auch von $[\text{Pt thgl}_2]$ zeigen nun Unterschiede der Reaktivität und Beständigkeit, die an sich bei derartigen Stereoisomeren durchaus erwartet werden können. Wir bemerkten bereits, daß trans- $[\text{Pt äthiom}_2]$ sich in Lösung langsam in die cis-Verbindung umlagert. Auch bei der Hydrolyse und der Bildung aus den Komplexen $[\text{X}_2\text{Pt äthiom}_2]$ und $[\text{X}_2\text{Pt thgl}_2]$ und deren Estern erscheinen die innerkomplexen cis-Verbindungen bevorzugt. So erhält man aus den cis-Verbindungen II—IV mit Alkali oder Silbernitrat stets die reine cis-Form von I, aus den trans-Verbindungen dagegen stets mit cis-Form verunreinigtes trans I. Die trans-Verbindung I liefert mit Perchlorsäure ein Diperchlorat VI, die cis-Verbindung nur ein Monoperchlorat V. Auch die Tatsache, daß man beim Verestern von cis-Verbindungen reinen cis-Ester, beim Verestern von trans-Verbindung aber stets neben trans- auch cis-Ester erhält, gehört wohl hierher²). Demgegenüber fällt es auf, daß, wie sich noch zeigen wird, gerade cis- $[\text{Pt äthiom}_2]$ und cis- $[\text{Pt thgl}_2]$ gegenüber Säuren und Neutralsalzen ganz wesentlich stärker reaktiv sind als die trans-Verbindungen. Die meisten trans-Komplexe II—VI und die entsprechenden der Äthylthioglykolsäure können vorzugsweise ausgehend von cis- $[\text{Pt äthiom}_2]$ bzw. cis- $[\text{Pt thgl}_2]$ dargestellt werden.

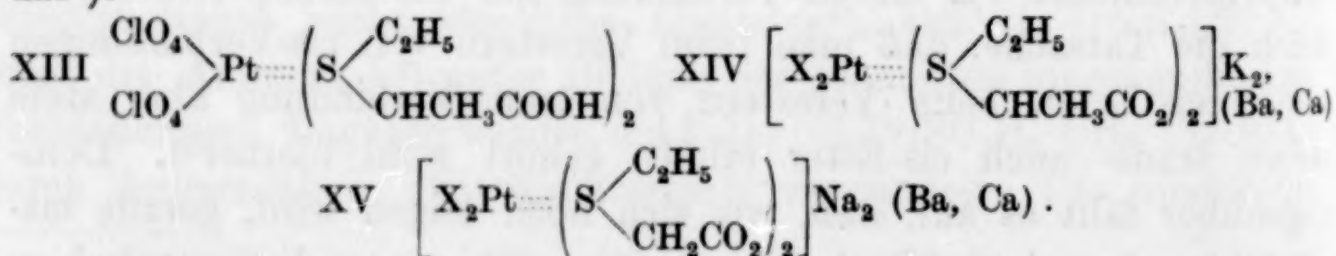
¹) Dagegen konnte RAMBERG Ester: $[(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOR})_2]$ darstellen.

²) Man geht dabei allerdings von den Dichloroverbindungen aus, der Angriff findet aber an der Carboxylgruppe statt.

c) Viel auffallender sind aber die Verschiedenheiten im chemischen Verhalten der cis- und trans-Formen bei den Verbindungen II—IX und den entsprechenden Verbindungen RAMBERG's. Trans-Formen scheinen überhaupt nur von halogenhaltigen Komplexen und Estern darstellbar zu sein. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet das auch sonst interessante und sogleich zu besprechende Diperchlorat VI. Übrigens gelang es uns bei Äthylthiomilchsäure ebensowenig wie RAMBERG bei Äthylthioglykolsäure Nitrite (X), Nitrate (XI) oder Sulfite (XII) der trans-Reihe zu fassen.



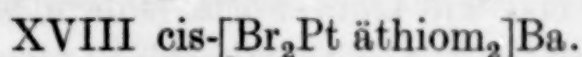
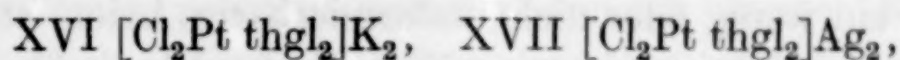
In unserer wie seiner trans-Reihe wächst weiterhin die Beständigkeit der Halogenokomplexe $[\text{X}_2\text{Pt äthiom}_2]$ mit steigendem Atomgewicht und daher mit steigender Deformierbarkeit des Halogens X, in den cis-Reihen liegen die Verhältnisse umgekehrt. So konnten wir Fluoroverbindungen überhaupt nicht isolieren, die Existenz von cis- $[\text{Br}_2\text{Pt äthiom}_2]$ eben noch einwandfrei nachweisen, die eines cis- $[\text{J}_2\text{Pt äthiom}_2]$ nicht einmal feststellen. Andererseits ist das trans-Diperchlorat VI zwar zufolge seiner Schwerlöslichkeit in 70% Perchlorsäure leicht darstellbar. Wasser oder Alkohol zerlegen dasselbe aber leicht in trans- $[\text{Pt äthiom}_2]$ und freie Perchlorsäure. In seiner stark sauer reagierenden alkoholischen Lösung besteht, wie auch das Drehungsvermögen lehrt, ein Gleichgewicht, $[(\text{ClO}_4)_2\text{Pt äthiom}_2] \rightleftharpoons 2\text{HClO}_4 + [\text{Pt äthiom}_2]$, das stets weit nach rechts verschoben liegt. Das Salz stellt offenbar eher eine lockere Additionsverbindung von Perchlorsäure an trans- $[\text{Pt äthiom}_2]$ als einen echten Komplex (XIII) dar¹⁾.



d) Auch die Alkali- und Erdalkalisalze (XIV) bzw. (XV) unserer Verbindungen II—IV, die ja eigentlich Komplexsäuren sind, zeigen in der cis- und trans-Reihe auffallend verschiedene Beständigkeit. Während die Salze der cis-Reihe entweder nicht zu fassen oder wenigstens in Lösung stets weitgehend in Mineralsalz und $[\text{Pt äthiom}_2]$

¹⁾ Man versteht danach ohne weiteres, daß das trans-Fluorid, das überdies in konzentriertem HF löslich sein mag, nicht darstellbar war. In der cis-Reihe ist nur ein Monoperchlorat erhältlich, das aber ganz ähnlich hydrolysierbar und unbeständig ist.

bzw. $[\text{Pt thgl}_2]$ dissoziiert sind, erweisen sich die entsprechenden Verbindungen der trans-Reihe vielfach als durchaus beständig. So ist IV^a und ebenso $[\text{J}_2\text{Pt thgl}_2]\text{Na}_2$ leicht darstellbar und in wäßriger oder alkoholischer Lösung nur sehr wenig gespalten, und RAMBERG konnte das Kalium- und sogar das Silbersalz (XVI) bzw. (XVII) der trans-Reihe darstellen¹⁾.



Dagegen ist das cis-Bariumsalz (XVIII) selbst in alkoholischer Lösung und bei Anwesenheit eines Überschusses von Baryumbromid weitgehend gespalten. Dasselbe gilt von den übrigen untersuchten Metallsalzen der cis-Reihe²⁾.

e) Im Einklange mit dem bisher Dargelegten erweist sich das Halogen in den cis-Verbindungen loser gebunden als in den trans-Verbindungen. Alkoholisches Silbernitrat fällt aus den Lösungen der cis-Verbindungen sofort Halogensilber, aus denjenigen der trans-Verbindungen aber nur sehr viel langsamer³⁾, wobei im ersteren Falle nur cis-, im letzteren trans- und cis-Pt äthiom₂ gebildet werden. Trans- $[\text{Cl}_2\text{Pt thgl}_2]$ liefert nach RAMBERG mit Kaliummethylat das Kaliumsalz (XVI), die cis-Verbindung aber Chlorkalium. Auch die Metallsalze (XII—XVI) der cis-Reihe besitzen also eher den Charakter von Additionsverbindungen, die der trans-Reihe dagegen mehr denjenigen von Salzen beständiger Komplexsäuren. Entsprechendes gilt in vieler Hinsicht von den cis- und trans-Halogeniden selbst. Sowohl aus cis- $[\text{Pt thgl}_2]$ wie aus cis- $[\text{Pt äthiom}_2]$ bilden sich mit konzentrierten, kalten Halogenwasserstoffsäuren zunächst cis-Halogenosalze, die sich eventuell ausschütteln lassen, beim Verdünnen, Erwärmen oder Bestrahlen der Säurelösung aber leicht in die beständigeren trans-Verbindungen übergehen. Daß die trans-Verbindungen $[\text{X}_2\text{Pt thgl}_2]$ bzw. $[\text{X}_2\text{Pt äthiom}_2]$, wie erwähnt, vielfach überhaupt nur aus den cis- $[\text{Pt thgl}_2]$ bzw. $[\text{Pt äthiom}_2]$ erhalten wurden, kann auch wohl nur durch die Annahme einer intermediären Bildung von leicht umlagerbaren cis-Additionsverbindungen erklärt werden. So bildet sich — um nur ein Beispiel anzuführen — sowohl aus cis- wie aus trans- $[\text{Pt äthiom}_2]$ mit NaJ dieselbe trans-

¹⁾ Auch trans- $[\text{J}_2\text{Pt äthiom}_2]\text{Py}_2$ ist in Lösung beständig.

²⁾ Vgl. auch L. RAMBERG, Dissertation l. c.

³⁾ In Acetonitril dagegen geben aus später zu besprechenden Gründen sowohl cis- wie trans-Halogenide sofort Silberhaloidniederschläge mit AgNO_3 .

Verbindung IV^a bzw. IV. Während aber die cis-Verbindung hierbei sehr rasch reagiert, setzt sich die trans-Form, trotz günstigerer Konfiguration, nur sehr langsam um. Man möchte auch danach schließen, daß die cis-Verbindung nur eine unbeständige Additionsverbindung bildet, die in den echten trans-Komplex übergehen kann. Nur bei denjenigen Verbindungen $[X_2Pt\text{äthiom}_2]$ und $[XPt\text{äthiom}_2]$, in denen X ein wenig oder nicht deformierbares Anion ist (F' , ClO_4' , SO_4') haben sowohl cis- wie trans-Form (sofern darstellbar) gleichermaßen den Charakter von Additionsverbindungen.

In diesem Zusammenhange ist bemerkenswert, daß die cis-Dichloro- und Dibromoverbindungen in alkoholischer Lösung tatsächlich stark, die isomeren trans-Verbindungen aber sehr viel schwächer saure Reaktion zeigen. Eine alkoholische Lösung von trockenem, Mineralsäurefreiem cis- $[Cl_2Pt\text{äthiom}_2]$ färbt sich mit Methylrot¹⁾ schön rot, die trans-Verbindung bleibt gelb. Vorläufige Messungen an einer Glaselektrode führten im Einklang hiermit zu p_H -Werten von 2,7 für die cis-, 4,0 für die gleich konzentrierte (0,005 n.) trans-Lösung²⁾, während eine 0,006 n-Lösung der freien Äthylthiomilchsäure in Alkohol etwa $p_H = 4,8$ besaß. Auch die alkoholischen Lösungen der Perchlorate reagieren stark sauer. Auf die Schlußfolgerungen aus den gesamten, bisher behandelten Beobachtungen kommen wir weiter unten zurück.

3. Zwecks Vergleichung des photochemischen Verhaltens unserer Komplexe mit anderen stereoisomeren Platinverbindungen haben wir einerseits die Triäthylphosphin- und Triäthylarsinplatochloride (XIX bis XX), andererseits cis- und trans-Dipyridinplatochlorid (XXI) dargestellt.

XIX $[(C_2H_5)_3P_2PtCl_2]$, XX $[(C_2H_5)_3As_2PtCl_2]$, XXI $[Py_2PtCl_2]$.

Abgesehen von einigen Einzelheiten (vgl. Präparatives) ist zu bemerken, daß dem gelben Triäthylphosphinsalz (Schmelzpunkt 146 bis 147°) im Gegensatz zu den Auffassungen A. WERNER's die trans-, dem weißen (Schmelzpunkt 192°) die cis-Konfiguration zu erteilen ist. Dies ergibt sich schon aus der Analogie dieser Isomeren mit z. B. den Diäthylsulfinplatochloriden nach Farbe und Verhalten gegen Silbernitrat³⁾. Bei Bestrahlung der ätherischen Lösung des

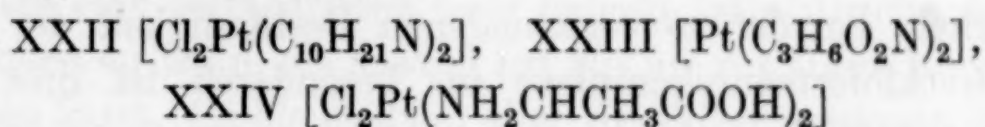
¹⁾ Methylrot erteilt Alkohol bei neutraler Reaktion rein gelbe Farbe.

²⁾ Beim trans-Bromid war bei derselben Konzentration $p_H = 3,9$.

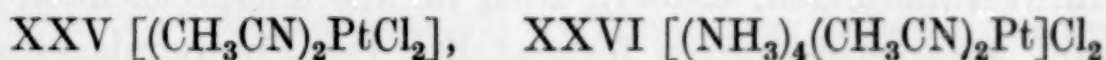
³⁾ Auch hier reagiert das weiße Salz in Alkohol sofort mit $AgNO_3$ unter $AgCl$ -Abscheidung, das gelbe nur sehr langsam.

gelben Salzes fällt rasch das weiße Isomere aus. Auch die Lage der Schmelzpunkte spricht für unsere Auffassung¹⁾. Dasselbe gilt bei den Arsinverbindungen XX. Auch hier muß aus analogen Gründen, im Gegensatz zu A. WERNER, der gelben Form (Schmelzpunkt 119°) die trans-, der fast farblosen (Schmelzpunkt 146—146°) die cis-Konfiguration zugesprochen werden.

4. Um einen polarimetrischen Vergleich unserer Komplexe mit anderen optisch aktiven Platokomplexen zu ermöglichen, haben wir versucht, stereoisomere Platokomplexe mit α -Phenyläthylamin, l-Menthylamin und d-Alanin darzustellen. Während mit dem erstgenannten Amin bisher nur schlecht charakterisierte Verbindungen erhalten wurden, konnte die Verbindung XXII in zwei, ihren Eigenschaften nach als stereoisomere anzusprechenden Formen erhalten werden. Von Platodi-d-alanin (XXIII) konnten wir trotz sorgfältigem Suchen nur eine Form erhalten. Dagegen konnten von dem Dichlorid XXIV zwei kristallisierte Formen, die wir als Stereomere betrachten dürfen, dargestellt werden.



Endlich sollten zur spektroskopischen Vergleichung mit unseren Isomeren die Acetonitrilverbindungen XXV und deren Ammoniakate XXVI bereitet werden. Während nun die Darstellung des von K. A. HOFMANN und G. BUGGE²⁾ beschriebenen cis-Salzes der Formel



XXV keinerlei Schwierigkeiten bietet, gelang es uns nicht, die von TSCHUGAEFF und LEBEDINSKY³⁾ angegebene, aber nicht weiter beschriebene Isomerisation zur trans-Verbindung durchzuführen. Dies ist um so bedauerlicher, als diese Isomeren theoretisches Interesse besitzen⁴⁾. Weder beim vorsichtigen Erhitzen der trockenen Salze noch beim Kochen mit Acetonitril konnte eine Bildung der stereomeren trans-Form beobachtet werden.

¹⁾ Zu einer sehr willkommenen Bestätigung unserer Schlüsse führten inzwischen Untersuchungen der Dipolmomente dieser Verbindungen von K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 223.

²⁾ K. A. HOFMAN u. G. BUGGE, Ber. **40** (1907), 1776.

³⁾ L. TSCHUGAEFF u. W. LEBEDINSKY, Compt. rend. **161**, II (1915), 563; die russischen Autoren geben als einzige Anweisung „en chauffant avec prudence“.

⁴⁾ Vgl. z. B. K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 1252; wir bezweifeln nicht, daß die beiden Isomeren darstellbar sind, doch ist hierfür eine sehr viel bessere Vorschrift unbedingt notwendig.

5. Die photochemische Untersuchung der oben beschriebenen Komplexverbindungen ergab zunächst daß, wie erwähnt, auch cis-[Br₂Pt äthiom₂] durch Bestrahlung in die trans-Verbindung umgelagert wird. Die Strahlung wirkt hierbei rein katalytisch. Dagegen gelang es in keinem Falle die trans-Verbindung photochemisch in das cis-Isomere umzuwandeln¹⁾. Abgesehen hiervon zeigte sich, daß auch die trans-Triäthylphosphin- und Triäthylarsinplatochloride bei Bestrahlung ihrer Lösungen, und zwar besonders glatt, in die cis-Verbindungen umgelagert werden können. Dagegen wurde bei sechsstündiger intensiver Bestrahlung einer alkoholischen oder wäßrigen Lösung des farblosen cis-Triäthylphosphinplatochlorides keine Spur von Gelbfärbung beobachtet. Wohl aber entfärbt sich die gelbe alkoholische Lösung der trans-Verbindung schon innerhalb zweier Stunden weitgehend, obschon die cis-Verbindung nicht ausfallen kann. Eine Isomerisation zur trans-Verbindung ist somit nicht nachweisbar. Die photochemische Umlagerung von cis-trans-Platosalzen ist danach offenbar in vielen Fällen nur in einer Richtung möglich, bei der so verschiedenen Beständigkeit der cis- und trans-Plato-thiofettsäurekomplexe im besonderen ist dies übrigens durchaus verständlich.

Mit dieser Beschränkung ist indes die photochemische Umlagerung stereomerer Platosalze nunmehr nicht nur für die Komplexe mit α -Äthylthioglykolsäure (RAMBERG), α -Äthylthiomilchsäure und die Platosulfinverbindungen, sondern auch für die entsprechenden Phosphin- und Arsinverbindungen festgestellt. Die Photoumlagerung ist offenbar eine recht allgemeine Eigenschaft stereomerer Platokomplexe, die in präparativer Hinsicht interessant erscheint²⁾, aber gerade wegen ihrer Allgemeinheit nichts über die feineren konstitutiven Verhältnisse unserer Äthylthiomilchsäurekomplexe lehren kann³⁾. Bemerkenswert ist inzwischen die Ausnahmestellung der Platoamminverbindungen, bei denen, nach allen bisherigen, wenn auch wenigen Untersuchungen, keine photochemische Umlagerung festzustellen war. So führte auch die Bestrahlung cis-Dipyridin- und trans-1-Menthylaminplatochloride lediglich zu weitgehender Zer-

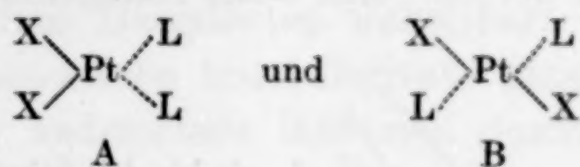
¹⁾ Vgl. z. B. die Angaben über [J₂Pt äthiom₂] unter Präparatives.

²⁾ Vgl. z. B. K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936), 268.

³⁾ Und ebenso der Äthylglykolate RAMBERG's, im Gegensatz zu den Bemerkungen von R. REIHLEN, Lieb. Ann. 447 (1926), 222 (FREUDENBERG, S. 1193), nach denen u. a. die photochemische Umwandelbarkeit gegen eine cis-trans-Isomerie sprechen sollte.

setzung, aber ebensowenig zu Isomerisation, wie bei Platoammin- und semi-diamminsalzen. Jedenfalls scheint bei den Platoamminen Photoisomerisation, wenn überhaupt, nur in besonderen Fällen möglich.

Eine Erklärung der Vorgänge bei der Photoisomerisation einfacher Platokomplexe ist schon darum nicht leicht zu geben. Betrachten wir die Stereoisomeren:



so muß, wenn Übergang von der einen in die andere Form eintreten soll, offenbar intermediär eine Zwischenform gebildet werden, die an sich sowohl in A als auch in B übergehen kann. Diese Zwischenform kann aber nicht ohne weiteres ein Solvat, das sicher entsteht, sein, denn cis- und trans-Form behalten ja in Lösungen ihre Individualität. Man könnte nun annehmen, daß unter dem Einflusse des Lichtes eine tetraedrische oder nahezu tetraedrische Anordnung der Liganden aufträte, die sowohl zur cis- als zur trans-Konfiguration umklappen kann. Es bleibt dann aber zu erklären, warum eine solche Verlagerung durch Licht gerade bei den Platoamminen unmöglich sein soll. Andererseits könnte man der photochemisch gebildeten Zwischenform eine Wardlaw-Formel zuschreiben. Eine Diskussion dieser und weiterer Möglichkeiten kann aber erst auf Grund wesentlich erweiterter Beobachtungen vorgenommen werden, insbesondere müßten Platokomplexe sekundärer und, wenn möglich, tertiärer Amine photochemisch untersucht werden.

6. Die Ergebnisse der polarimetrischen Untersuchung sind auf den Abb. 1—3 dargestellt, aus deren Betrachtung zunächst die folgenden qualitativen Feststellungen hervorgehen:

a) Im gleichen Sinne wie die angewendete Äthylthiomilchsäure drehen sämtliche cis-Verbindungen, die Ester und Metallsalze der trans-Verbindungen, das trans-Diperchlorat, trans-[Pt äthiom₂] und sogar die trans-Halogenide in Acetonitril.

b) Im entgegengesetzten Sinne wie die angewendete Ausgangssäure drehen die trans-Halogenide in absolutem Alkohol und Aceton.

c) Die Regel, daß optisch aktive, geometrisch isomere Komplexe, die denselben aktiven Liganden enthalten, sich hinsichtlich ihres Drehungsvermögens nur quantitativ unterscheiden, aber analoge Rotationsdispersion und insbesondere gleichen Drehungssinn

besitzen, gilt, mit Ausnahme der cis- und trans-Halogenide II—IV in Alkohol und Aceton, auch bei den hier untersuchten Stoffen¹⁾.

d) Die Dichloroplatokomplexe des l-Menthylamins wie des d-Alanins drehen im gleichen Sinne wie die angewandte Base bzw. Aminosäure. Dagegen dreht Plato-di-d-alanin links²⁾.

Es mag zunächst bemerkt werden, daß das abweichende polarimetrische Verhalten der cis- und trans-Halogenide II—IV zwar eine

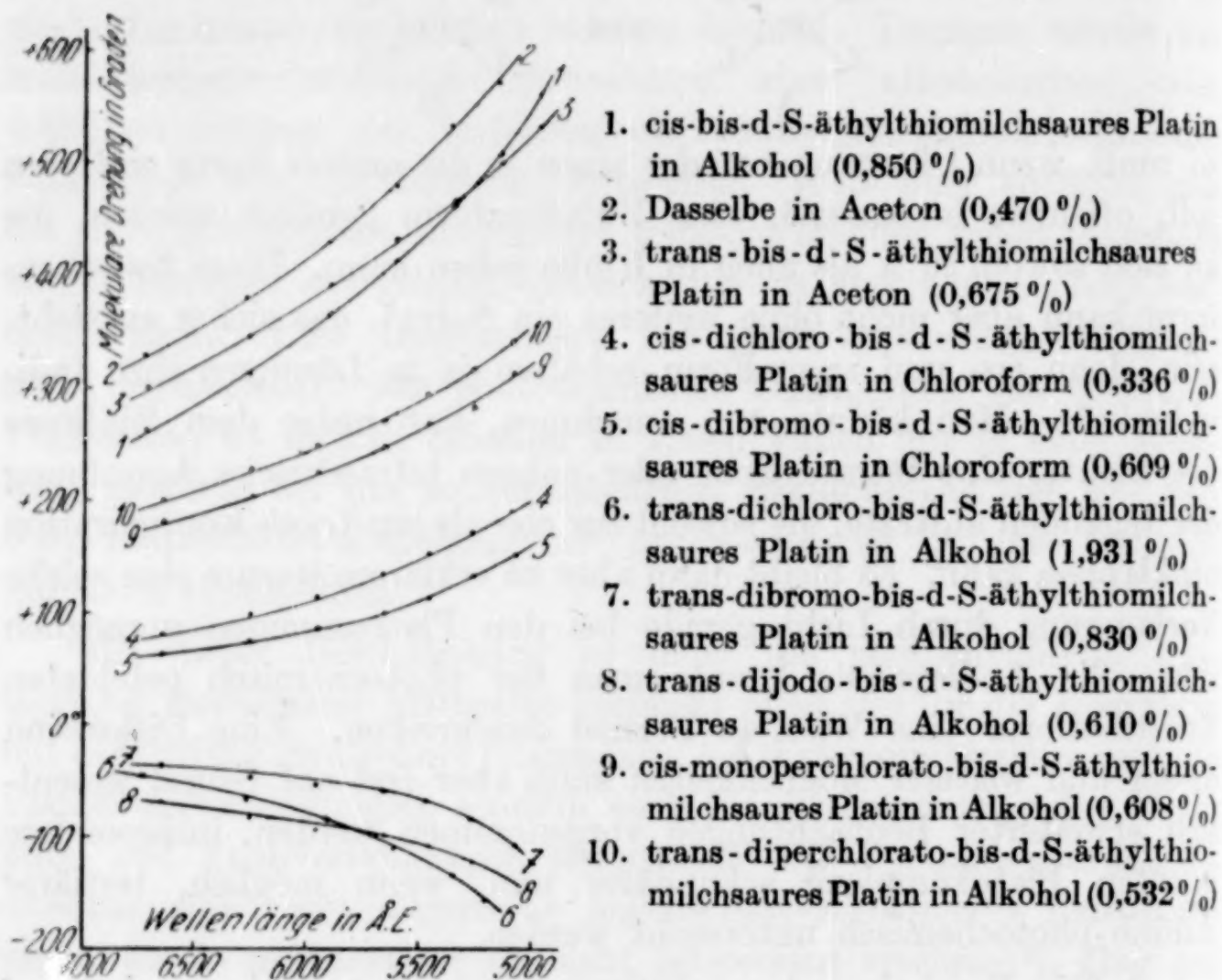


Abb. 1

besondere Erklärung fordert, aber, da es eben nur in bestimmten Lösungsmitteln auftritt, keine prinzipielle Schwierigkeit für die WERNER'sche Auffassung ihrer Konstitution zu bedeuten braucht. Die Erklärung des geschilderten Gegensatzes zwischen trans- und cis-Halogeniden kann nun offenbar nicht in Solvationserscheinungen gesucht werden. Die Solvation unserer Komplexe, die sich vielfach

¹⁾ Vgl. hierzu I. LIFSCHITZ, Kon. Akad. v. Wetenschappen **39** (1936), 1192 (Proceedings). Über zwei optisch aktive, geometrisch isomere Platokomplexe, die sich der Regel fügen, vgl. H. REIHLEN, Ann. **519** (1935), 84.

²⁾ Über Rotationsdispersion bei d-Alaninkomplexen vgl. I. LIFSCHITZ, Z. phys. Chem. **105** (1923), 27; **114** (1925), 485, daselbst weitere Literatur.

im Auftreten von Mutarotationen kundgibt, verändert niemals das Vorzeichen der Drehung. Ebenso wenig kommen Assoziationen oder Polymerisationen nach den bereits von L. RAMBERG¹⁾ ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen in Frage. Aber auch die von K. A. JENSEN²⁾ vertretene Hypothese, nach welcher die cis-Halogenide in bezug auf den Schwefel „Mesoformen“ sind, während die trans-Verbindungen in bezug auf Schwefel aktive Formen darstellen sollen, ist nach dem Dargelegten unhaltbar. Einmal drehen, wie wir sahen, auch notorische trans-Derivate gleichsinnig mit der angewandten Säure, andererseits läßt sich durch bloßes Auflösen in

1. cis-dichloro-bis-d-S-äthylthiomilchsaures Platin in Acetonitril (0,933 ‰)
2. trans-dichloro-bis-d-S-äthylthiomilchsaures Platin in Acetonitril (0,800 ‰). Maximalwerte
3. trans-dibromo-bis-d-S-äthylthiomilchsaures Platin in Acetonitril (0,874 ‰). Anfangswerte
4. Dieselbe Lösung: (0,874 ‰). Maximalwerte
5. trans-dijodo-bis-d-S-äthylthiomilchsaures Platin in Acetonitril + 10 ‰ Alkohol (0,564 ‰)
6. Na-Salz derselben Verbindung in Alkohol (0,333 ‰)
7. Methylester derselben Verbindung in Methylalkohol (0,428 ‰)
8. Methylester von cis-dichloro-bis-S-äthylthiomilchsaures Platin in Äther (0,920 ‰)

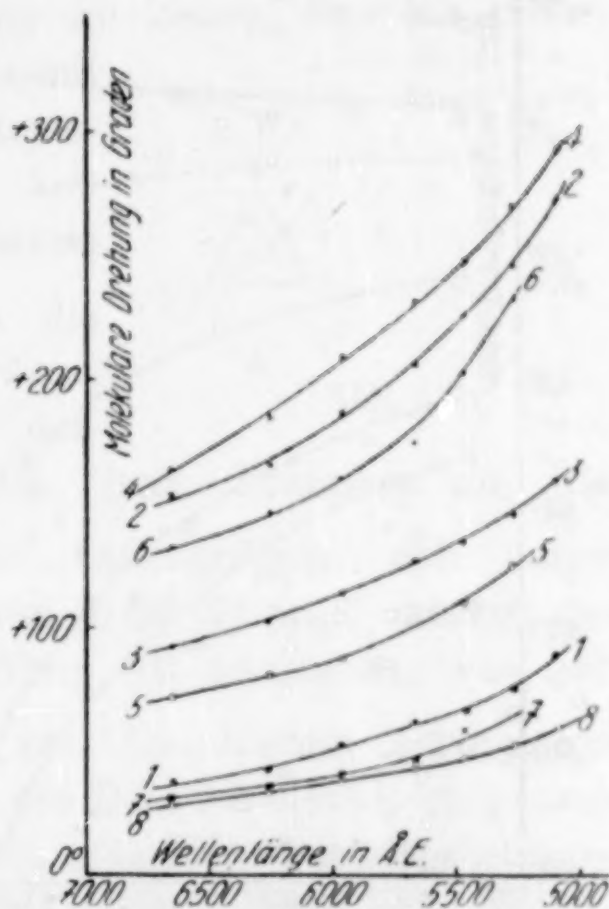


Abb. 2

Acetonitril der Drehungssinn der trans-Isomeren umkehren. Aus diesen Acetonitrillösungen kristallisiert aber beim Verdunsten das ursprüngliche Salz, das wie zuvor in Alkohol oder Aceton entgegengesetzt dreht, unverändert aus. Man wird nicht wohl annehmen, daß beim Auflösen in Acetonitril eine Mesoform entsteht, beim Verdunsten diese wieder in eine schwefelaktive übergeht. Ebenso wenig kann beim Übergang von trans-Jodid IV in sein Natrium- oder Pyridinsalz — wobei in Lösung keinerlei konstitutive Eingriffe geschehen (Na' bzw. Py' tritt an Stelle von [H'-Med]) Umwandlung

¹⁾ L. RAMBERG, l. c., Dissertation.

²⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 226 (1936), 168.

von aktiver in meso-Form, beim Ansäuern das Umgekehrte auftreten. Ganz abgesehen hiervon könnte die Annahme JENSENS auch die sonstigen Unterschiede der cis- und trans-Reihen nicht erklären.

Bemerkenswert ist vielleicht die Tatsache, daß die Platokomplexe der Äthylthiomilchsäure wie $[\text{Pt}(\text{d- oder l-äthiom}_2)]$ und $[\text{X}_2\text{Pt}(\text{d- oder l-äthiom}_2)]$ (mit den erwähnten Ausnahmen) ebenso gleichsinnig mit dem angewandten aktiven Liganden drehen wie die Dichloroplatoalanine- und menthylaminokomplexe, während Plato-

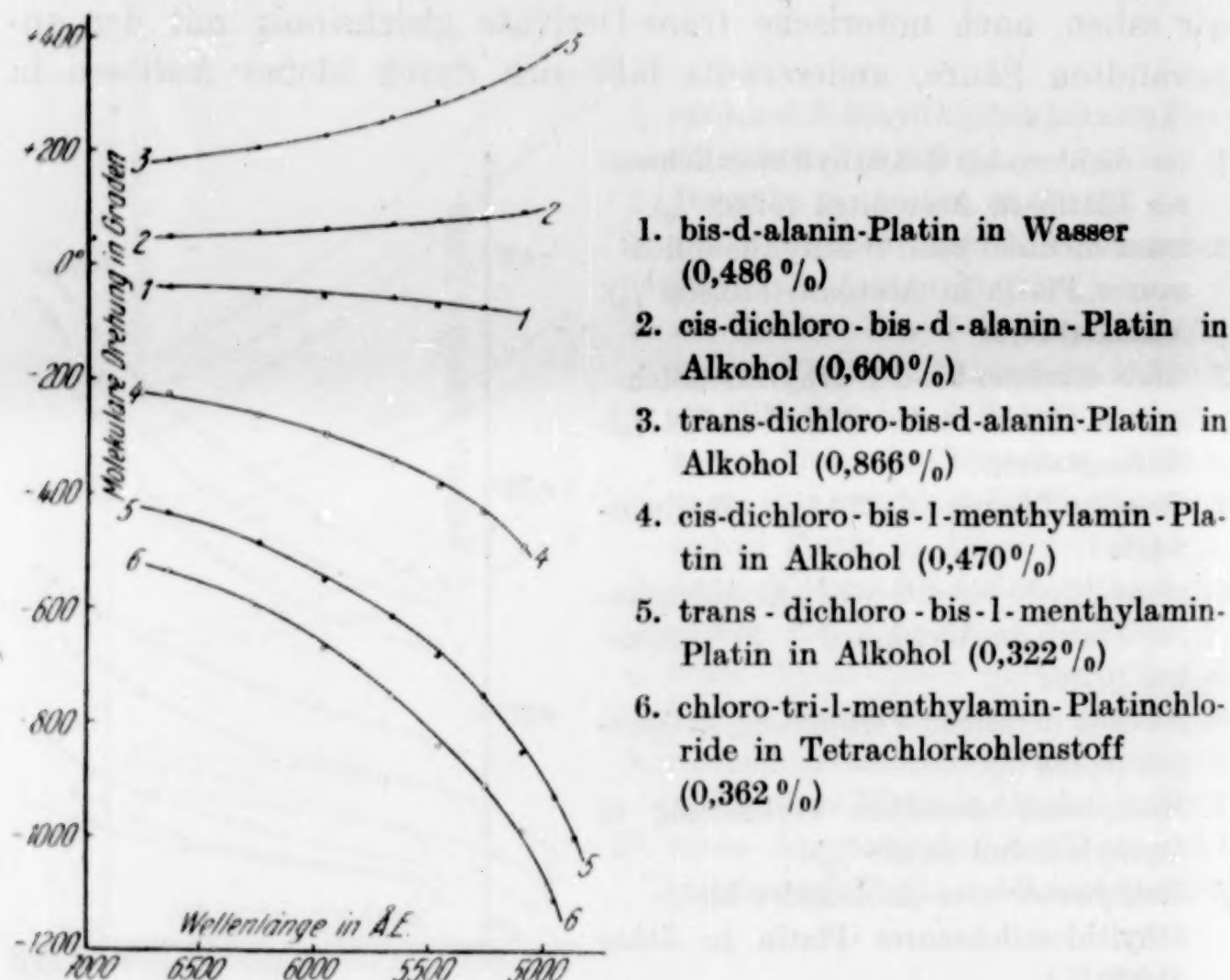


Abb. 3

dialanin und die Platoammine mit aktiven Diaminen [Propylen-diamin, Phenyläthylendiamin¹⁾, Cyclohexandiamin, Cyclopentandiamin²⁾ u. a.] entgegengesetzt wie der aktive Ligand drehen.

Daß die $[\text{Pt äthiom}_2]$ -komplexe denselben, $[\text{Pt d-alanin}_2]$ aber entgegengesetzten Drehungssinn wie die koordinierte Säure besitzen ist verständlich, da S-äthyl- α -thiomilchsäure und Alanin sich auch sonst polarimetrisch verschieden verhalten. So wird z. B. durch Alkalizusatz das Drehungsvermögen von Alanin stark erhöht³⁾, das-

¹⁾ H. REIHLEN, Ann. 519 (1935), 84, l. c.

²⁾ F. M. JAEGER, Privatmitteilung.

³⁾ G. W. CLOUGH, Journ. chem. Soc. London 113 (1918), 552; überhaupt zeigen d-Alaninlösungen sehr verwickelte Drehungsverhältnisse.

jenige der Äthylthiomilchsäure dagegen stark herabgedrückt. Auffallender ist dagegen, daß die Dichloroverbindungen $[\text{Cl}_2\text{Pt d-alanin}_2]$ entgegengesetzt wie $[\text{Pt d-alanin}_2]$ drehen, während von den entsprechenden Äthylthiomilchsäureverbindungen II—IV nur die trans-Verbindungen, und auch diese nur in bestimmten Medien, entgegengesetzt wie $[\text{Pt äthiom}_2]$ drehen. Da die Alaninverbindungen XXIV unzweifelhaft echte Chlorokomplexe sind, könnte man auch danach für die cis-Verbindungen II—IV eine abweichende Konstitution erwägen.

Daß endlich Koordination von aktiven Monoaminen, wie l-Menthylamin und übrigens auch d- α -Phenyläthylamin oder von nur mit der NH_2 -Gruppe gebundenem d-Alanin mit keiner, die von aktiven Diaminen — soweit bekannt — stets mit Drehungsumkehr einhergeht, kann stereochemisch vielleicht folgendermaßen verstanden werden¹⁾. In dem freien Diamin

z. B. $\text{H}_2\text{N}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{2}{\text{C}}\text{HCH}_3\text{NH}_2$ werden die Aminogruppen die Tendenz haben, räumlich möglichst weit voneinander entfernte Stellungen aufzusuchen. Da freie Drehung um die $\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}$ -Achse möglich ist, stellen die Aminogruppen sich daher „trans“ ein (A). Bei der Bildung von z. B. $[\text{Pt pn}_2]'$ müssen die Amidogruppen dagegen eine cis-Stellung (B) annehmen, was nur durch Torsion um $-\overset{1}{\text{C}}-\overset{2}{\text{C}}-$ möglich ist. Die hiermit erzwungene Änderung der räumlichen Anordnung des Diaminmoleküls im ganzen kann eine Änderung der Drehungsrichtung und des Drehungsbetrages verständlich erscheinen lassen. Bei den Monoaminen kommt ein derartiger Effekt — im Einklang mit der Erfahrung — nicht in Frage.

In quantitativer Hinsicht ergeben die polarimetrischen Messungen²⁾, daß von allen untersuchten S-äthyl- α -thiomilchsäurekomplexen die stereomeren $[\text{Pt äthiom}_2]$ weitaus am stärksten drehen. Die Lösungen der Perchlorate, die wie wir sahen, größtenteils zu HClO_4 und $[\text{Pt äthiom}_2]$ dissoziiertes Salz enthalten, zeigen dem-

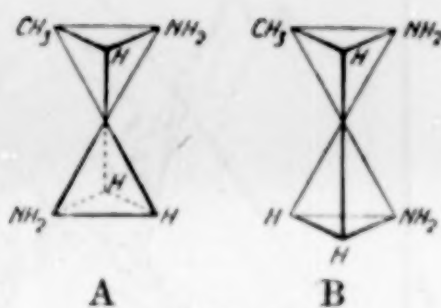
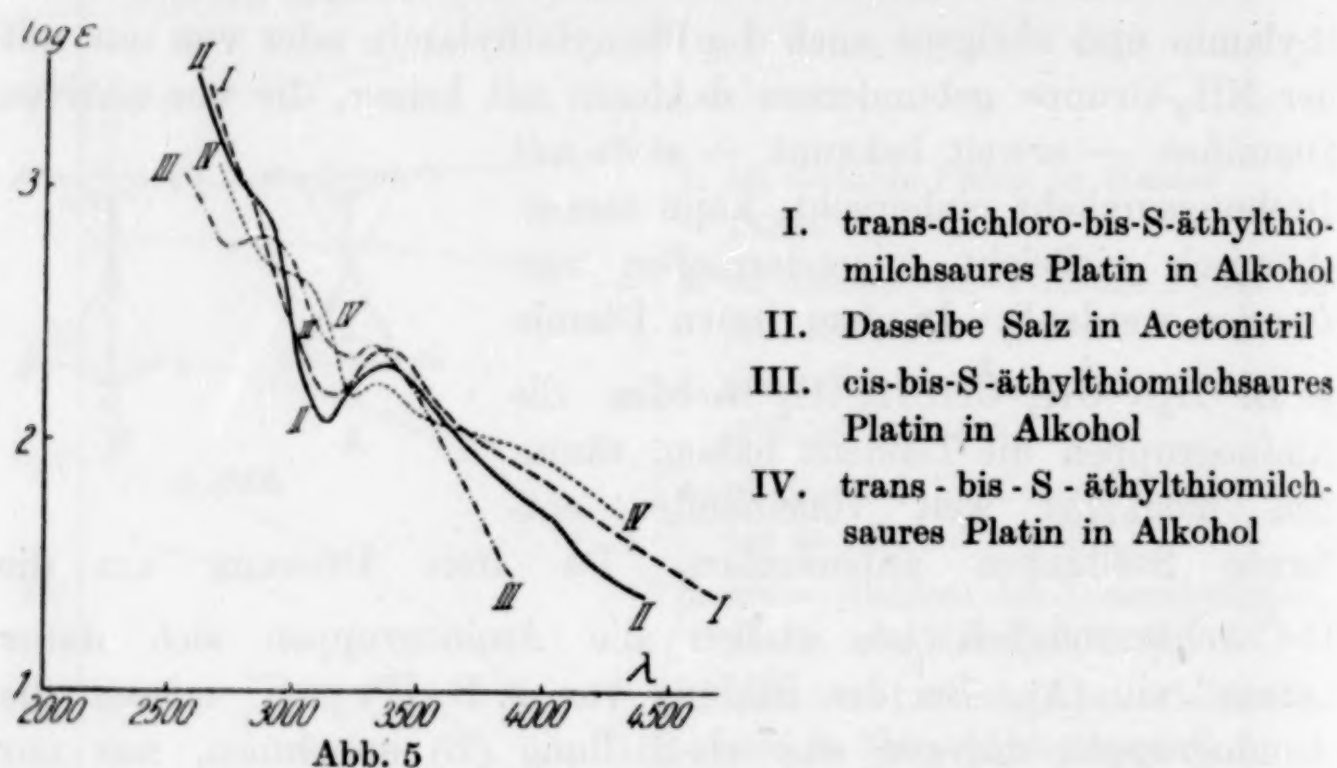


Abb. 4

¹⁾ Wir betrachten hier nur Fälle, in denen das Drehungsvermögen lediglich durch den aktiven Liganden bedingt wird, also keine an sich dissymmetrischen Komplexe. Über eine unabhängige experimentelle Prüfung der hier entwickelten Auffassung hoffen wir bald berichten zu können.

²⁾ Einzelheiten über die Messung, Mutarotationserscheinungen und Raze-misierbarkeit der untersuchten Stoffe gibt die Groninger Dissertation von W. FROENTJES (1937).

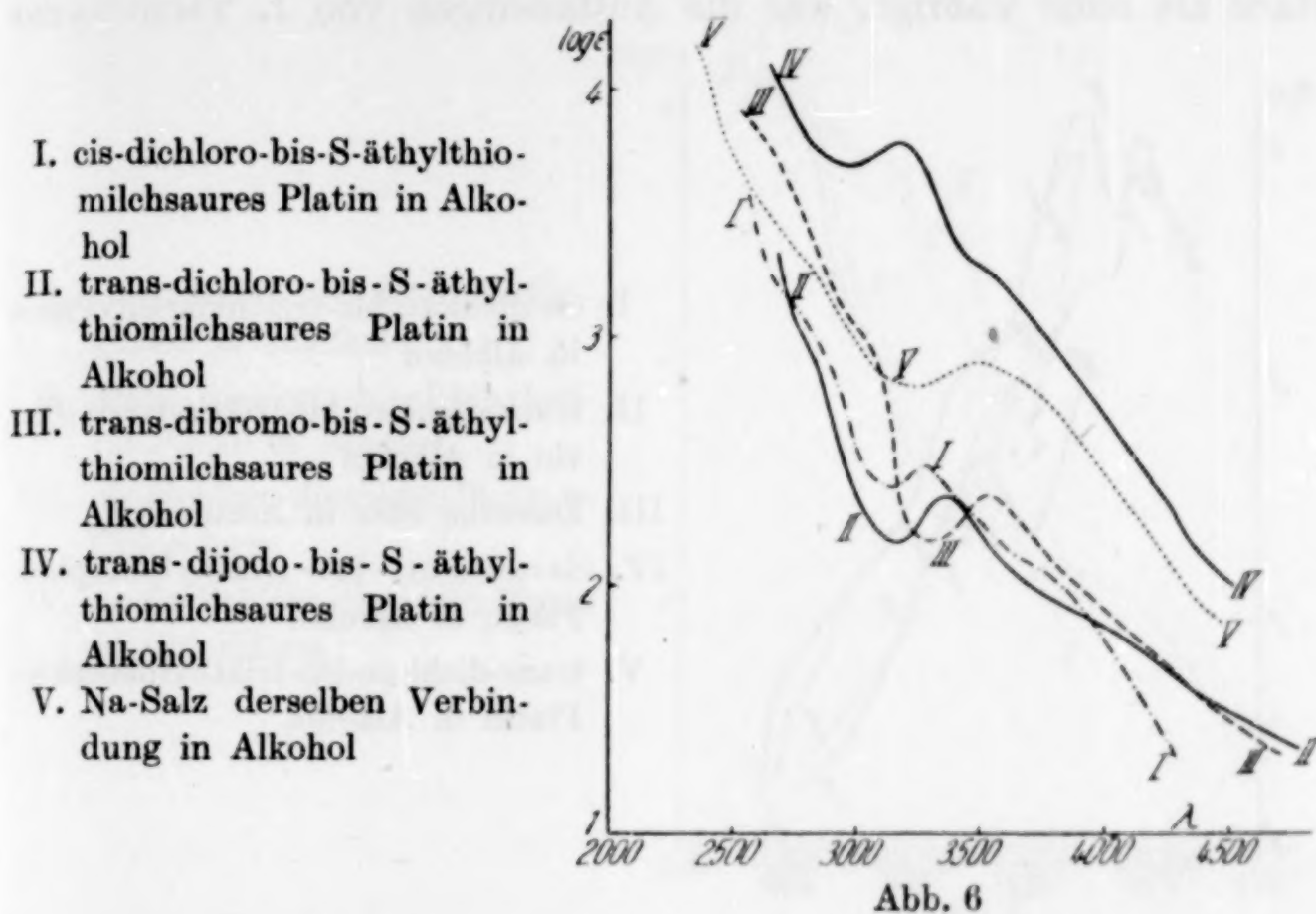
entsprechend geringeres, aber immerhin noch sehr hohes Drehungsvermögen. In weitem Abstände folgen dann, dem absoluten Werte nach, die Halogenide, deren Ester und Salze. Auffallend ist wiederum das Verhalten der trans-Halogenide, deren Drehungen in Alkohol und Aceton — absolut genommen — durchaus denen der cis-Verbindungen in diesen Medien vergleichbar sind. Während aber die cis-Verbindungen auch in Acetonitril praktisch dasselbe Drehungsvermögen als in Alkohol besitzen, ist das der trans-Verbindungen II und III in Acetonitril bedeutend höher¹⁾. Auch das Natriumsalz IV^a



besitzt in Alkohol auffallend hohe Rotation. Beim Auflösen der trans-Verbindungen in Acetonitril und bei der Salzbildung tritt also nicht nur Umkehr des Drehungsvorzeichens, sondern zugleich auch bedeutende Erhöhung des Drehungsbetrages im Vergleich zu den cis-Verbindungen auf. Die Unterschiede des Drehungsvermögens von cis- und trans-Halogeniden in Acetonitril sind wesentlich größer als der von cis- und trans-[Pt äthiom₂]. Überdies zeigen die trans-, nicht aber die cis-Halogenide, in Acetonitril starke Mutarotation. Es dürfte danach mindestens primär Solvatation und Bildung von Einlagerungsverbindungen vorliegen, wofür übrigens auch die etwas hellere (höhere) Farbe der Acetonitrillösungen gegenüber den alkoholischen und acetonischen spricht.

¹⁾ In geringerem Maße gilt dies auch von IV, das aber, da in reinem Acetonitril unlöslich, nur in einem Gemisch von 90 Vol.-% CH₃CN und 10% C₂H₅OH gemessen werden konnte.

7. Untersuchungen des Absorptionsspektrums im Ultraviolett sind an Platokomplexen nur in einzelnen Fällen und — soweit uns bekannt — niemals systematisch insbesondere auch an geometrisch Isomeren ausgeführt worden¹⁾. Schon darum schien es uns erwünscht, eine Reihe derartiger Spektren auszumessen und dabei zu prüfen, inwiefern die spektroskopische Methode über die Konstitution der Äthylthiomilchsäurekomplexe Aussagen erlauben möchte.



Die Messungen wurden mit dem großen Quarzspektrographen (H. LEISS) des hiesigen Institutes in Verbindung mit einem Speckerultraviolettphotometer (von A. Hilger Ltd., London), in bekannter Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind auf den Abb. 5—8 zusammengestellt.

Die Spektren der untersuchten Verbindungen sind im allgemeinen, ähnlich denen der Platosammin- und Platosamidiamminsalze, nicht sehr charakteristisch. Man beobachtet überall eine nach kurzen Wellen hin stark ansteigende Absorption, in der sich einige nicht sehr breite, aber auch wenig persistente Absorptionsstreifen abheben — oft sind sie nur als Wendepunkte oder Stufen angedeutet. Die Spektren der Stereoisomeren sind im ganzen einander völlig analog und weisen nur relativ geringe Unterschiede der Gesamtintensität, der

¹⁾ Vgl. I. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, Z. phys. Chem. 97 (1921), 11; Z. Wiss. Photogr. 19 (1920), 198.

Lage und Ausprägung der einzelnen Absorptionsstreifen auf, wie z. B. die Spektren der cis- und trans-Formen von Pyridin-, Diäthylsulfid- und Triäthylphosphinplatochloride lehren [Abb. 7 und 8¹⁾].

Noch weniger charakteristisch ist übrigens das Spektrum des Diacetonitrilplatochlorids von HOFMANN und BUGGE²⁾. Lösungen dieses Salzes in Ammoniak, die koordinativ 6-wertiges Pt^{II} enthalten, absorbieren zwischen 3300 und 4000⁰ ÅE zwar sehr viel weniger stark als reine wäßrige, was die Auffassungen von L. TSCHUGAEFF

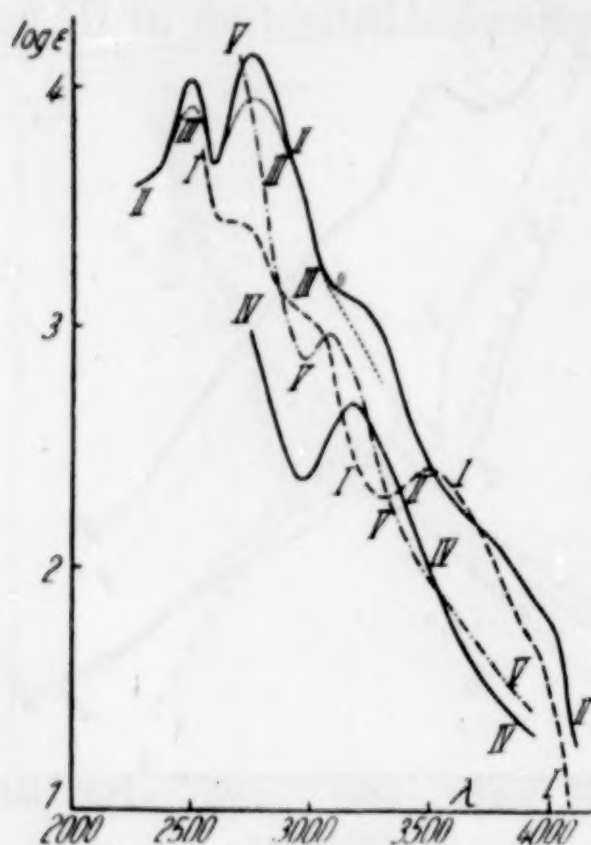


Abb. 7

- I. cis-dichloro-bis-triäthylarsin-Platin in Alkohol
- II. trans-dichloro-bis-triäthylarsin-Platin in Alkohol
- III. Dasselbe Salz in Acetonitril
- IV. cis-dichloro-bis-triäthylphosphin-Platin in Alkohol
- V. trans-dichloro-bis-triäthylphosphin-Platin in Alkohol

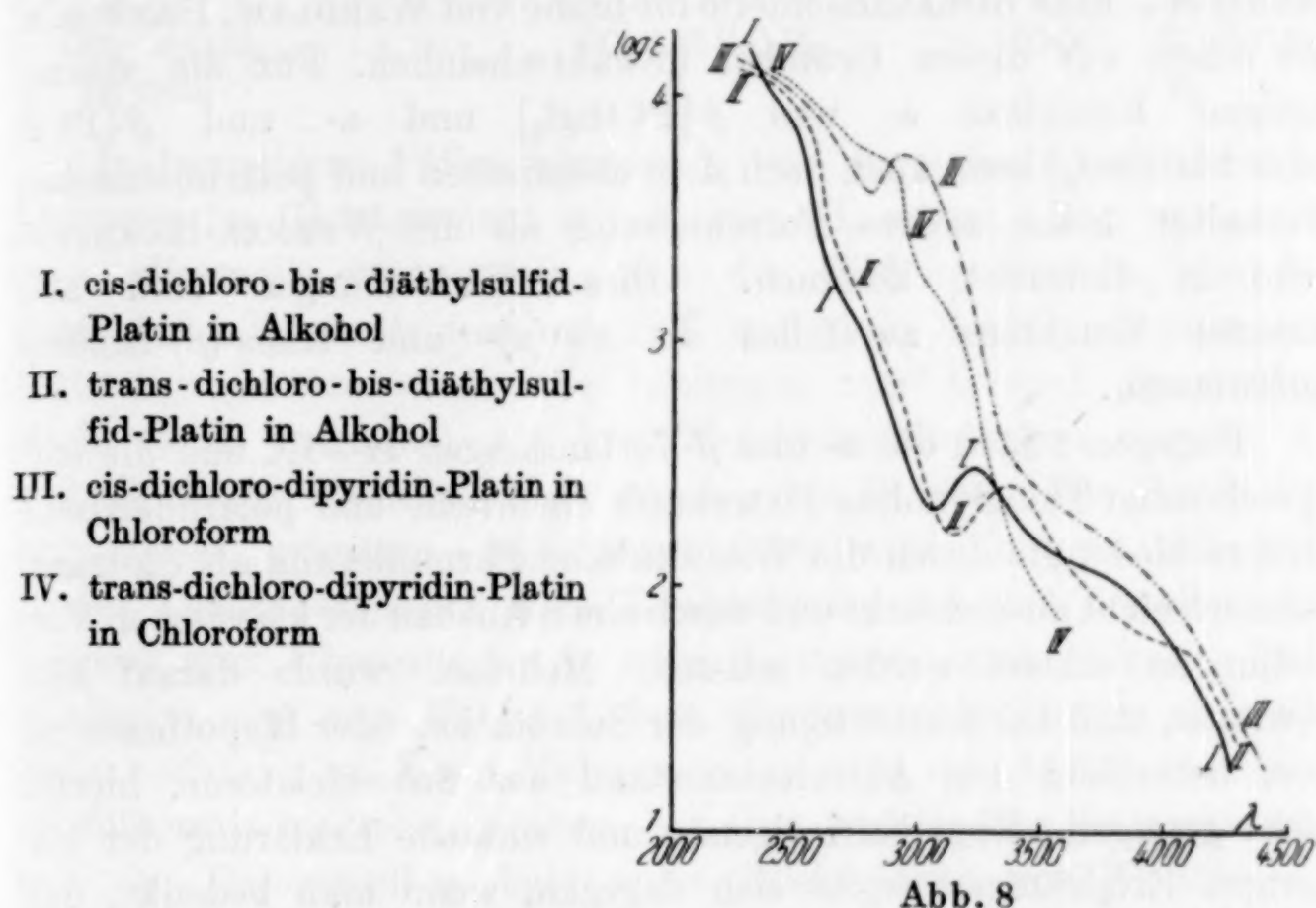
und W. LEBEDINSKY in gewissem Umfang bestätigt, zeigen aber ebenfalls nur zwei breite Stufen. Etwas größer sind die Unterschiede bei den Bis-triäthylarsin-platochloriden. Hier zeigt die trans-Verbindung zwei gut ausgeprägte Banden bei kurzen Wellen neben Stufen bei 3200 und vielleicht bei 3600 ÅE, während die cis-Verbindung umgekehrt zwei Stufen bei kurzen Wellen und ein Band bei etwa 3500 ÅE besitzt. Immerhin sind auch diese Spektren noch im ganzen von ähnlichem Bau.

Cis- und trans-[Pt äthiom₂] besitzen, wie zu erwarten, ebenfalls recht analoge Spektren. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß die cis-Verbindung bei längeren Wellen (> 3500 ÅE) keine Andeutung eines Bandes erkennen läßt, bei kurzen Wellen dagegen ein etwas

¹⁾ Dasselbe gilt auch von den Diamminplatochloriden, vgl. I. LIFSCHITZ u. E. ROSENBOHM, l. c.

²⁾ K. A. HOFMANN u. G. BUGGE, l. c.

besser ausgeprägtes Maximum besitzt als die trans-Verbindung. Das Dichlorid, $\text{trans-[Cl}_2\text{Pt äthiom}_2\text{]}$ absorbiert sowohl in Alkohol wie in Acetonitril, ähnlich wie der chlorfreie trans-Komplex; dem großen polarimetrischen entspricht ein überraschend geringer spektroskopischer Unterschied. Cis- und $\text{trans-[Cl}_2\text{Pt äthiom}_2\text{]}$ sind spektroskopisch einander sogar für geometrisch Isomere überraschend ähnlich. Größere Unterschiede bestehen zwischen Chlorid, Bromid und



insbesondere Jodid. Mit wachsendem Atomgewicht des Halogens wird die Absorption stark nach längeren Wellen verschoben und verstärkt, beim Jodid tritt ein Band bei 3200 Å stark hervor, das langwelligere Maximum (3550 Å beim Bromid) wird durch die starke Allgemeinabsorption fast verdeckt. Salzbildung verschiebt das Jodidspektrum derart, daß die Analogie zum Bromid und Chlorid deutlicher hervortritt (Abb. 6).

Zusammenfassend darf also gesagt werden, daß die Absorptionsspektren der S-äthyl- α -thiomilchsäurekomplexe mit der WERNER'schen Formulierung im ganzen wohl vereinbar wären. Strukturisomerie etwa im Sinne von WARDLAW, DREW und Mitarbeitern kann dagegen kaum angenommen werden. Andererseits sind die Spektren aber so unempfindlich gegen feinere konstitutive Änderungen (Übergang von $[\text{Pt äthiom}_2]$ zu $[\text{Cl}_2\text{Pt äthiom}_2]$ z. B.) und so wenig charakteristisch und klar, daß man aus ihnen ohne gewagte Interpretationen

kaum Aufschlüsse über die Einzelheiten des Baues unserer Komplexe gewinnen kann.

8. Faßt man die gesamten, in der vorliegenden und den vorangehenden Mitteilungen geschilderten Erfahrungen zusammen, so ergibt sich zunächst, daß das photochemische und spektroskopische Verhalten der S-äthyl- α -thioglykolate und -lactate des zweiwertigen Platins vollkommen mit der Annahme geometrischer Isomerie vereinbar ist. Eine Strukturisomerie im Sinne von WARDLAW, DREW u. a. ist schon aus diesen Gründen unwahrscheinlich. Für die spiranartigen Komplexe α - und β -[Pt thgl₂] und α - und β -[Pt d- oder l-äthiom₂] kann auch nach dem chemischen und polarimetrischen Verhalten keine andere Formulierung als die WERNER-RAMBERG'sche in Betracht kommen. Diese Verbindungen sind also unseres Erachtens zweifellos als cis-(α)- und trans-(β)-Isomere aufzufassen.

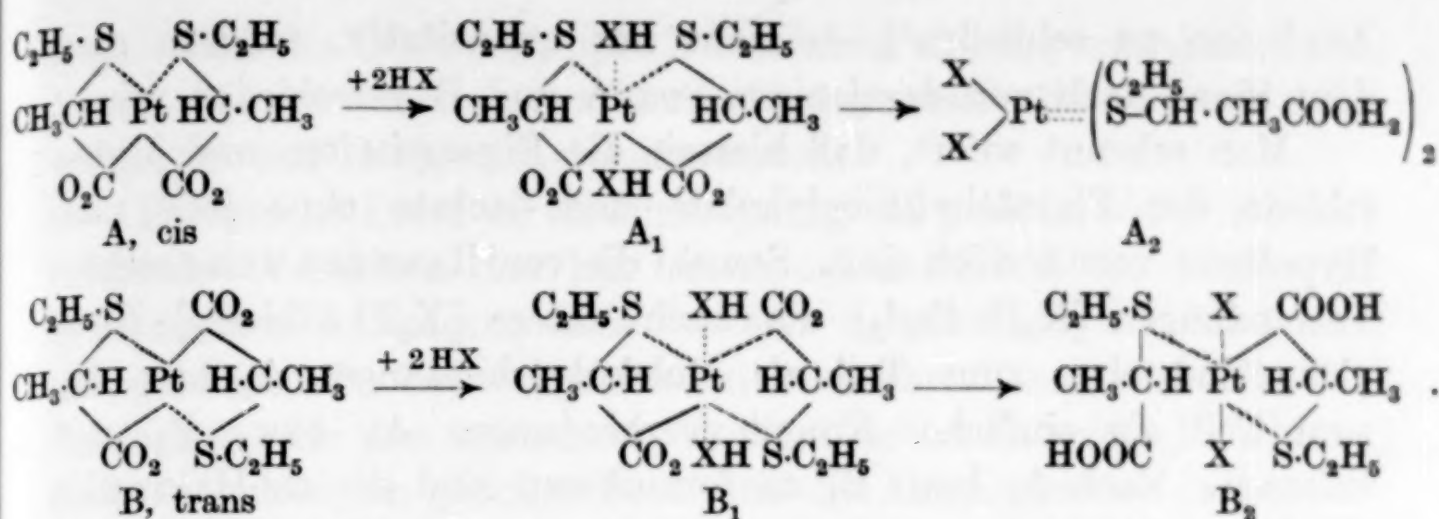
Dagegen zeigen die α - und β -Verbindungen II—IX und die entsprechenden Thioglykolate RAMBERG's chemische und polarimetrische Unterschiede, die durch die WERNER'sche Formulierung als cis-trans-Isomere nicht ausgedrückt und durch einen Ausbau der klassischen Vorstellungen erklärt werden müssen. Mehrfach wurde darauf hingewiesen, daß Berücksichtigung der Solvation oder Hypothesen ad hoc, betreffend den Aktivitätszustand der Schwefelatome, hierfür nicht genügen. Eine befriedigende und einfache Erklärung der bisherigen Erfahrungen ergibt sich dagegen, wenn man bedenkt, daß einmal das zweiwertige Platin koordinativ sechswertig sein kann¹), andererseits das doppelt geladene Platoatom ein sehr starkes Feld besitzt und die COO⁻-Gruppe außerordentlich fest am Platoatom haftet²).

Läßt man nun auf die sicherlich stereomeren Verbindungen [Pt äthiom₂] Säuren oder Salze einwirken, so werden als primäre Reaktionsprodukte Additionsverbindungen des koordinativ sechswertigen Platins (A₁ bzw. B₁) entstehen müssen, die mehr oder weniger beständig sein können und eventuell in die „echten“ Komplexverbindungen A₂ bzw. B₂ übergehen können³), z. B.:

¹) Vgl. K. FREUDENBERG, Stereochemie I. c.; A. HANTZSCH u. F. ROSENBLATT, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 241. Die Kritik von K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936), 252, ist u. E. nicht stichhaltig.

²) Vgl. oben S. 2 u. 3.

³) Genau die gleichen Überlegungen gelten für die RAMBERG'schen S-Äthylthioglykolate.



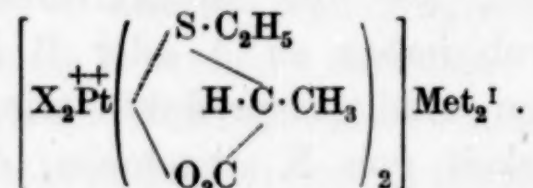
In besonderen Fällen können A_1 und B_1 isolierbar sein und in Lösungen im Gleichgewicht mit A_2 bzw. B_2 stehen. Man kann nun ganz allgemein voraussagen, daß die Bildung von A_1 und B_1 durch hohe Konzentration von HX und tiefe Reaktionstemperatur begünstigt werden wird. Die Lösungen von A_1 und B_1 werden stark sauer reagieren, als lose Molekülverbindungen werden A_1 und B_1 leicht hydrolysierbar zu A oder B sein. Die Beständigkeit dieser primären Additionsprodukte wird übrigens mit steigender Deformierbarkeit von X abnehmen, da mit derselben die Neigung zum Übergang in A_2 oder B_2 steigen muß. Alkali-, Erdalkalisalze usw. vom Typus A_1 bzw. B_1 werden in Lösung ebenfalls leicht zerfallen; ist X ein Halogenion, so wird mit AgNO_3 eventuell ein Silbersalz entstehen können, das aber, zufolge der Schwerlöslichkeit von Halogensilber, bald unter Rückbildung von $[\text{Pt} \text{äthiom}_2]$ zerfallen muß. Polarimetrisch endlich werden A_1 bzw. B_1 sich nur quantitativ, nicht aber dem Drehungssinne nach, von A und B unterscheiden, und zwar in Lösung um so weniger, je stärker die Solvolyse ist.

Dagegen werden A_2 und B_2 wesentlich schwerer hydrolysierbar sein und bei Entfernung von X sowohl cis als trans (A bzw. B) liefern können¹⁾. Als Endprodukte der Umsetzung werden A_2 bzw. B_2 aus A_1 oder B_1 durch Erwärmen, Bestrahlung usw. entstehen, und man erkennt, daß z. B. B_2 sich eventuell auch aus A_1 bilden kann. Die Lösungen von A_2 und B_2 werden ähnlich schwache Azidität besitzen wie die der Äthylthiomilchsäure selbst. Alkali- und Erdalkali-, ja sogar Silbersalze können recht beständig sein. Die Stabilität der Halogenverbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) wird mit steigender Deformierbarkeit des Halogens wachsen. Das Drehungsvermögen der Komplexe A_2 bzw. B_2 kann — und wird soweit aus

¹⁾ Hierbei wird das beständigere cis- $[\text{Pt} \text{äthiom}_2]$ bevorzugt entstehen.

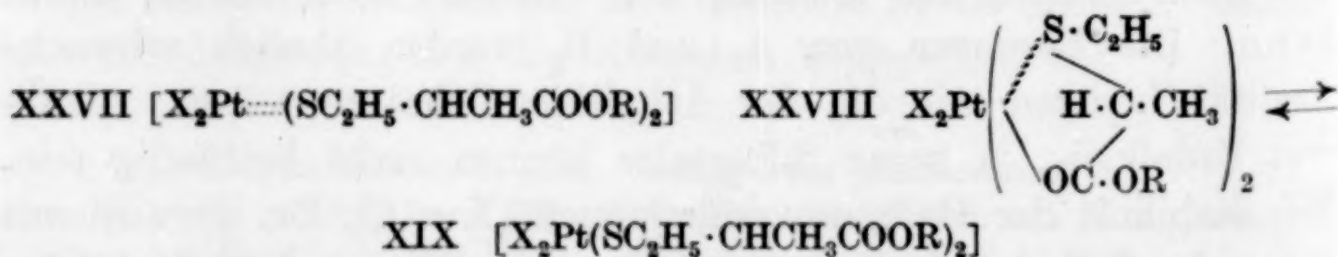
Analogien zu schließen¹⁾ — nicht nur quantitativ, sondern auch dem Sinne nach von demjenigen von A und B verschieden sein.

Man erkennt sofort, daß hiermit die Eigenschaften und Unterschiede der Platoäthylthioglykolate und -lactate ohne jede neue Hypothese verständlich sind. Sowohl die von RAMBERG untersuchten Verbindungen $[X_2Pt\ thgl_2]$ als auch unsere $[X_2Pt\ äthiom_2]$ -Komplexe sind eben zum Teil als Molekülverbindungen A_1 bzw. B_1 , zum Teil als einfache Komplexverbindungen A_2 bzw. B_2 aufzufassen. Nach A_1 bzw. B_1 zu formulieren sind die cis-Halogenide II—IV und das Monoperchlorat V bzw. das trans-Diperchlorat VI. Die Konstitution der trans-Halogenide II—IV wird dagegen durch B_2 gegeben. Entsprechend sind die Alkali- und Erdalkalisalze der cis-Reihe nach A_1 , die der trans-Reihe, analog B_2 , wie beistehend zu formulieren, wobei deren Stabilität durch den innerkomplexen Bau noch besonders deutlich wird.



In den Lösungen aller Salze II—VI werden natürlich Gleichgewichte zwischen den Formen A_1 , A_2 und B_2 auftreten können, die je nach Art der Substituenten X, des Mediums usw. liegen werden.

Zur Konstitution der Ester mag zunächst bemerkt werden, daß die einfache Komplexformel XXVII deren Verhalten gegen Silbernitrat insofern nur unvollkommen ausdrückt, als auch bei den trans-Estern, im Gegensatz zu den trans-Säuren, das Halogen sehr lose gebunden erscheint. Im Einklang hiermit und dem sonstigen chemischen und polarimetrischen Verhalten steht dagegen die Auffassung, daß auch in den Lösungen der Ester ein Gleichgewicht zwischen spiranartig innerkomplexer (XXVIII) und offener einfacher Komplexform (XIX) besteht, das weitgehend nach links verschoben



¹⁾ Vgl. hierzu den oben nachgewiesenen Unterschied des Drehungssinnes von $[Pt\ d\text{-alanin}_2]$ und den beiden Verbindungen $[Cl_2Pt\ d\text{-alanin}_2]$. Die hier entwickelte Auffassung wird z. Z. an Platekomplexen geprüft.

liegt. Daß die COOR-Gruppe Nebenvalenzwirkung entfalten kann, lehren die innerkomplexen Verbindungen vieler Metalle mit Acetessigester und anderen Ketonsäureestern.

Es braucht kaum im einzelnen gezeigt zu werden, daß das polarimetrische Verhalten der hier untersuchten Stoffe im Lichte der geschilderten Auffassung ohne weiteres verständlich ist. Man kann die gesamten Beobachtungen dahin zusammenfassen, daß alle Verbindungen, die den spiranartigen, bizyklischen Bau von $[\text{Pt} \text{äthiom}_2]$ noch enthalten, im gleichen Sinne wie die Ausgangssäure drehen, die offenen Komplexe A_2 und B_2 aber entgegengesetzt. So enthalten z. B. die alkoholischen und acetonischen Lösungen der trans-Halogenide II—IV wesentlich B_2 -Formen, diejenige in Acetonitril fast ausschließlich B_1 -Form, die Drehungen sind also entgegengesetzt gerichtet. Hiermit stimmt überein, daß die erstgenannten Lösungen nur langsam, letztere unmittelbar mit AgNO_3 reagieren, daß beim Eindunsten der Acetonitrillösung wieder das ursprüngliche Salz zurückgewonnen wird usw. Das hohe Drehungsvermögen der Perchlorate erklärt sich aus ihrer Solvolyse, das niedrige der Halogenide aus der Tatsache, daß deren Lösungen Gleichgewichte mit entgegengesetzt drehenden Formen enthalten. Auch die geringen spektroskopischen Effekte beim Übergang von cis- oder trans- $[\text{Pt} \text{äthiom}_2]$ zu den cis- und trans-Halogeniden werden so vielleicht eher verständlich.

Aber auch die geschilderten, rein chemischen Unterschiede und Eigenschaften der cis- und trans-Reihen werden nunmehr, wie kaum weiter auszuführen, erklärbar. Insbesondere übersieht man die Vorgänge bei der Darstellung der cis- und trans-Verbindungen $[\text{X}_2\text{Pt} \text{äthiom}_2]$. Löst man cis- oder trans- $[\text{Pt} \text{äthiom}_2]$ in starker Säure, so bildet sich primär stets ein Anlagerungsprodukt vom Typus A_1 oder B_1 , die Lösung zeigt gleichen Drehungssinn wie das Ausgangsmaterial. Bei möglichst konzentrierter Säure und bei tiefer Temperatur sind diese Anlagerungsprodukte beständig, eventuell isolierbar (cis-Halogenoverbindung) oder wenigstens mit passenden Medien ausschüttelbar. In verdünnter Säure, bei Erwärmen oder Bestrahlen geht das Anlagerungsprodukt dagegen leicht in das stabilere, echte Komplexsalz über, und zwar vorzugsweise schon darum in dasjenige der trans-Reihe, weil die B_2 -Verbindungen schwerer löslich und beständiger sind als die der A_2 -Reihe. In der cis-Reihe sind überdies Komplexe A_2 darum nur ausnahmsweise zu fassen, weil, wie erwähnt, nahezu alle cis-Substituenten des Platins durch die Carboxylgruppe

der Thioäthersäuren verdrängt werden. Andererseits sind in der trans-Reihe nur ausnahmsweise Verbindungen B_1 isolierbar, was mit dem feineren stereochemischen Bau zusammenhängen mag¹⁾.

Die Beobachtungen an Platothioglykolaten und -lactaten sind hiermit unseres Erachtens in einfacher und befriedigender Weise erklärt.

Ähnliche Verhältnisse können sich indes bei zahlreichen anderen stereomeren Komplexen zweiwertiger Metalle ergeben. Es wird zunächst zu prüfen sein, ob auch bei analogen Platokomplexen anderer, koordinativ zweiwertiger Säuren neben einfachen Komplexverbindungen Anlagerungsprodukte auftreten, also bei Sulfino-, Arseno-, Phosphino- eventuell auch Aminosäurekomplexen. Auch bei den Alkyl- oder Arylsulfin-, phosphin- und -arsinkomplexen mit koordinativ einwertigen Liganden ist eine Bildung von primären Anlagerungsverbindungen nicht ausgeschlossen²⁾. Die Berücksichtigung der im Vorliegenden nachgewiesenen Verhältnisse kann daher vielleicht bei den verschiedensten komplexchemischen Untersuchungen von Nutzen sein.

Präparatives

1. Cis- und trans-bis-fluoro-bis-S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, $F_2Pt(CH_3CHSC_2H_5COOH)_2$, konnten weder durch Behandeln von cis-, noch von trans- $Pt(\text{äthiom})_2$ erhalten werden. Die schwach gelblichen Lösungen beider Salze in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure hinterlassen beim Verdunsten an der Luft, beim Eindampfen auf dem Wasserbad oder im Vakuumexsikkator lediglich reines Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt $209-210^\circ$ und Pt-Gehalt von 42,22%. (Berechnet: $Pt(\text{äthiom})_2$, Pt — 42,30%.) Die Fluoride der obigen Formel scheinen danach nicht darstellbar zu sein.

2. Cis-dibromo-bis-d- (oder l-)S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, $Br_2Pt(CH_3CHSC_2H_5COOH)_2$. Die Darstellung des festen, reinen Salzes ist ebensowenig möglich wie die der entsprechenden Verbindung mit Äthyl-Thioglykolsäure³⁾. Immerhin ist die Existenz dieses cis-Dibromides mit aller Sicherheit folgendermaßen nachzuweisen. Man löst cis- $Pt(d\text{-äthiom})_2$ in 8—10 n-HBr und schüttelt die klare, grüngelbe Lösung mit Chloroform aus. Die stark grüngelb gefärbte

¹⁾ Wenn z. B. der von K. A. JENSEN, l. c. geforderte trans-cis-Aufbau auch bei unseren Thioäthersäuren bestehen sollte, so würde man ohne weiteres verstehen, daß bei den trans-Komplexen wohl B_2 -, nicht so leicht aber B_1 -Formen gebildet werden könnten.

²⁾ Allein treten dabei keine Isomeren wie im Vorstehenden auf.

³⁾ Vgl. L. RAMBERG, Diss. Lund 1913, S. 63.

Chloroformlösung wird mit wasserfreiem NaBr getrocknet und polarimetrisch untersucht.

Die auf Abb. 1, Kurve 5 dargestellten Untersuchungsergebnisse lehren, daß nach 20-stündigem Trocknen in Chloroformlösung (0,609%) $[\alpha]_{D^{18}} = +14^{\circ}$, $[M]_{D^{18}} = +90^{\circ}$ beträgt und während weiterer 50 Stunden praktisch konstant bleibt. Die Konzentration der untersuchten Lösung wurde durch Eindunsten eines gemessenen Volumens und Wägung des Rückstandes bestimmt. Beim Verdunsten der Chloroformlösungen hinterbleibt unter allen Bedingungen (rasches Abdampfen auf Wasserbad, Verdunsten in trockenem Luftstrom oder im Vakuumexsikkator über Talg usw.) stets die in Chloroform unlösliche trans-Form vom Schmelzpunkt 221° ; jedenfalls enthält das so gewonnene trans-Salz höchstens noch eine Spur des chloroformlöslichen cis-Salzes. Auch durch Niederschlagen, etwa mit Äther, kann nur die sogleich zu beschreibende trans-Verbindung gewonnen werden. Die Umwandlung von cis- in trans-Salz erfolgt langsam, auch in trockener Chloroformlösung, wobei das trans-Salz ausfällt. Daß in der Chloroformlösung wirklich ein reines cis-Salz enthalten ist, das im gleichen Sinne wie die Ausgangssäure dreht, wird durch die Analyse des Verdunstungsrückstandes bestätigt. Man findet nämlich: Pt = 31,21%. (Ber. Pt = 31,32%.) Bestrahlt man die Chloroformlösung, so tritt bald ein Niederschlag von trans-Salz auf, der sich rasch vermehrt, so daß die Lösung nach etwa einstündiger Bestrahlung farblos, und das trans-Salz vom Schmelzpunkt 222° vollständig ausgefallen ist. Da die Umwandlung auch im Dunkeln — obschon unvergleichlich viel langsamer — erfolgt, wirkt die Strahlung hier offenbar rein katalytisch.

Ein Bariumsalz $[\text{Br}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2]\text{Ba}$, das man nach Analogie der RAMBERG'schen Verbindung der cis-Reihe zuordnen muß, erhält man beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von cis-Pt(d-äthiom)₂ mit BaBr₂. Die Lösung färbt sich hierbei gelb, und die spezifische Drehung sinkt auf einen Bruchteil der ursprünglichen, ist aber, obschon stets positiv, sehr stark von der Konzentration abhängig. Das Bariumsalz zerfällt offenbar auch in alkoholischer Lösung, je nach der Konzentration, mehr oder weniger in BaBr₂ und Ausgangskomplex, verhält sich also, analog der entsprechenden Verbindung RAMBERG's, wie ein lockeres Additionsprodukt der angewandten Komponenten.

In ganz analoger Weise kann man auch aus einer frisch bereiteten Lösung von cis-Pt(d-äthiom)₂ in 10 n-HCl, cis-dichloro-

Pt(äthiom)₂ mit CHCl₃ ausschütteln. Die grüngelbe, mit Na₂SO₄ getrocknete Lösung (0,336%) zeigte $[\alpha]_D^{18} = +23^\circ$, $[M]_D^{18} = +122^\circ$ (vgl. Kurve 4 auf Abb. 1). Diese Drehung in Chloroform ist mehr als doppelt so hoch als in Alkohol und von derselben Größenordnung als diejenige von cis-dibromoPt(äthiom)₂. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Salz vom Schmelzpunkt 171°, das also, wie beim Bromid, die trans-Verbindung darstellt. Bemerkte werde noch, daß das früher bereitete cis-dichloroPt(äthiom)₂¹⁾ recht schwer in reinem oder salzsäurehaltigem Chloroform löslich war.

3. Trans-dibromo-bis-(d- oder l-)S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, Br₂Pt(CH₃CHSC₂H₅COOH)₂, wird sehr leicht durch Umsetzung von cis- oder trans-dichloroPt(äthiom)₂ mit KBr in alkoholischer Lösung oder durch Behandeln von cis- oder trans-Pt(äthiom)₂ mit 8–10 n-HBr, sowie durch Abdunsten oder Bestrahlen der oben beschriebenen Chloroformlösung des cis-Salzes erhalten. Als Beispiel möge die folgende Darstellung dienen.

Man rührt 3 g cis-Pt(d-äthiom)₂ mit 25 cm³ reiner 10 n-HBr an. Sehr bald tritt ein Niederschlag auf, der sich rasch vermehrt. Nach 7-stündigem Stehen wird das ausgefallene orangegelbe Salz abgesaugt, mit verdünnter HBr etwas nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über Kali und konzentrierter H₂SO₄ getrocknet. Schmelzpunkt 221 bis 222°. Unlöslich in CHCl₃, löslich in Alkohol, Aceton und Acetonitril. Die Mutterlaugen liefern bei längerem Stehen weitere reine Mengen des obigen Salzes.

Gef.	Pt 31,55, 31,29%	Br 25,54, 25,49%	S 10,28, 10,18%
Ber.	„ 31,32%	„ 25,64%	„ 10,29%.

Das Salz dreht in Alkohol und Aceton im entgegengesetzten Sinne, in Acetonitril aber im gleichen Sinne wie die Ausgangssäure, also bei obiger Darstellung links. Dagegen dreht die Bromwasserstoffmutterlauge, ähnlich wie die Salzsäurelösung des Dichlorides, rechts. Das Drehungsvermögen des Salzes ist auf Abb. 1 und 2, Kurve 7 bzw. 3 und 4 dargestellt. $[\alpha]_D^{18}$ in Alkohol = -9° , $[M]_D^{18} = -53^\circ$; $[\alpha]_D^{18}$ in Acetonitril = $+34^\circ$, $[M]_D^{18} = +212^\circ$ (Maximalwerte).

Bemerkenswert ist das Auftreten einer Mutarotation in Acetonitrillösung. Auffallend ist die Beobachtung, daß manche Präparate des Bromides ein höheres Drehungsvermögen zeigten, wenn sie einige

¹⁾ Vgl. I. Mitteilung S. 190.

Stunden auf 100° erhitzt wurden. Es kann sich natürlich nicht um eine Umwandlung von etwa noch anwesender cis-Form handeln, denn auch vorab mit CHCl_3 gewaschene Präparate zeigten gelegentlich dieses Verhalten. Die Ursachen dieser Drehungsänderung konnten wir nicht ermitteln.

4. Trans-dijodo-bis-(raz., d- oder l-)S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, $\text{J}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COOH})_2$.

a) Das razemische Salz erhält man durch Vermischen einer Lösung von 1 Mol cis-Pt(äthiom) $_2$ in der fünffachen Menge Wasser mit 20%igen Lösung von 2 Mol KJ. Die rotorange Mischlösung wird nach einigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Jodid ausfällt und bald zu einer ziegelroten, kristallinen Masse erstarrt. Man saugt ab, kristallisiert aus siedendem Eisessig um und trocknet über Kali. Das reine Salz zersetzt sich oberhalb 230°, ist in den meisten organischen Medien viel weniger löslich als die Chloride und Bromide, in reinem Acetonitril fast unlöslich, dagegen immerhin etwas löslich in Äther. In siedendem Wasser löst es sich ohne Zersetzung und kann daraus umkristallisiert werden.

Gef.	Pt 27,32%	J 35,34%
Ber.	„ 27,22%	„ 35,38%

Die ätherische Lösung färbte sich beim Bestrahlen im Quarzthermostaten mit Hg-Licht dunkelbraun. Nach 2 Stunden hatte sich ein dunkelbrauner, violettglänzender Niederschlag abgesetzt, der unlöslich in CS_2 , schwach löslich in Alkohol und KJ-Lösung ist, und sich mit Ammoniak orange färbt. Bestrahlung führt hier also nicht zu Umwandlung in cis-Jodid, sondern lediglich zu Zersetzung und Bildung von PtJ_2 .

b) In vollkommen analoger Weise ist das aktive Salz cis-Pt(l- oder d-äthiom) $_2$ zu erhalten. Die Drehung des Salzes ist auf Abb. 1 und 2, Kurve 8 bzw. 5 dargestellt. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -13^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = -93^\circ$ in Alkohol. In Acetonitril + 10% Äthylalkohol ist $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +13^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = +93^\circ$ ¹⁾.

Die Analyse ergibt: Pt = 27,25% (Ber. Pt = 27,22%).

5. Trans-Natriumsalz des Dijodo-bis-(raz., d- oder l-)S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, $\text{J}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Na}_2$.

a) Das razemische Salz wird erhalten beim Einengen einer konzentrierten Lösung von 1 Mol cis-Pt(äthiom) $_2$ und 2 Mol NaJ im

¹⁾ In reinem Acetonitril würde die Drehung wahrscheinlich höher sein.

Vakuumexsikkator über H_2SO_4 . Das erhaltene Salz bildet nach Trocknen bei 130° ein hellziegelrotes bis orangerotes Kristallpulver.

Gef.	Pt 25,62%	Na 6,25%	J 33,31%
Ber.	„ 25,64%	„ 6,04%	„ 33,34%.

Das Salz ist löslich in absolutem Alkohol, schwer löslich in Aceton.

b) Das aktive Salz kann in genau gleicher Weise erhalten werden, es bildet sich auch beim Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung von cis- oder trans- $\text{Pt}(\text{d-äthiom})_2$ mit Jodnatrium. Wie man aber an den auftretenden Farb- und Drehungsänderungen erkennt, reagiert die cis-Verbindung beinahe momentan, die trans-Verbindung, trotz ihrer analogen Konfiguration, sehr langsam. Das entstandene Na-Salz scheint in alkoholischer Lösung immerhin wenn auch geringe Neigung zu Zerfall in NaJ und $\text{Pt}(\text{äthiom})_2$ zu besitzen. Das Drehungsvermögen ist nämlich von der Konzentration und dem Wassergehalt des Alkohols einigermaßen abhängig. Die Rotation ist dargestellt auf Abb. 2, Kurve 6.

6. cis-Mono-perchlorato-bis-(d- oder l-) S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, $\text{ClO}_4\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COO})(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COOH})$.

2,5 g cis- $\text{Pt}(\text{d-äthiom})_2$ werden mit 2 cm³ 70%iger Perchlorsäure übergossen. Nach einstündigem Stehen beginnt sich ein mattgelbes Salz auszuschcheiden, das nach 24-stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und über KOH auf Ton getrocknet wird. Das trockene Salz schmilzt bei $195\text{--}197^\circ$ unter Zersetzung.

Gef.	Pt 34,50, 34,63%	ClO_4 17,75, 17,63%
Ber.	„ 34,68	„ 17,70%.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und besitzt in diesen Medien den gleichen Drehungssinn wie die Ausgangssäure. Die molare Rotation gibt Kurve 9 auf Abb. 1. $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ in Alkohol = $+41^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = 230^\circ$. Das gelöste Salz razemisiert rasch, beim Bestrahlen der Lösung tritt Zersetzung auf. Die alkoholische Lösung des Perchlorats enthält weitgehend in Perchlorsäure und cis- $\text{Pt}(\text{äthiom})_2$ dissoziiertes Salz und reagiert demgemäß stark sauer. Reibt man das feste Salz mit wenig Alkohol an, so tritt nach anfänglicher Auflösung bald ein weißer Niederschlag von cis- $\text{Pt}(\text{äthiom})_2$ (Schmelzpunkt $206\text{--}207^\circ$) auf; das Filtrat enthält Perchlorsäure. Wasser hydrolysiert zwar sofort, doch fällt das überaus leicht lösliche cis- $\text{Pt}(\text{äthiom})_2$ nicht aus.

7. Trans-di-perchlorato-bis-(d- oder l-) S-äthyl- α -thiomilchsaures Platin, $(\text{ClO}_4)_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fällt beim Anrühren

von trans-Pt(d-äthiom)₂ mit 70% Perchlorsäure direkt in schwach gelblichen Kriställchen aus der anfänglich gebildeten Lösung aus. Auf der Tonplatte über Kali getrocknet, schmilzt es ohne Zersetzung bei 118°. Aus der alkoholischen Lösung schlägt K-Acetat sofort Kaliumperchlorat nieder.

Gef.	Pt 27,83, 28,01%	ClO ₄ 28,06%	H ₂ O 4,86%
Ber.	„ 27,84%	„ 28,47%	„ 5,15%

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und zeigt in diesen Medien denselben Drehungssinn wie die Ausgangssäure (vgl. Abb. 1, Kurve 10). $[\alpha]_D^{18} = +37^\circ$, $[M]_D^{18} = +245^\circ$ in Alkohol. Das spezifische Drehungsvermögen ist aber geringer als dasjenige des oben beschriebenen Monoperchlorates. Die Lösungen reagieren stark sauer und razemisieren ziemlich schnell, enthalten ebenfalls weitgehend in HClO₄ und trans-Pt(äthiom)₂ gespaltenes Salz. Mit wenig Alkohol oder Wasser angerieben, geht das Di-perchlorat sofort in gelbes, schwerlösliches trans-Pt(äthiom)₂ über vom Schmelzpunkt 180–182°, Pt gef.: 42,53%, ber.: 42,30%. Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht färbt sich die alkoholische Lösung tief gelb und trübt sich etwas. Gleichzeitig sinkt die Drehung langsam ab, bleibt aber stets von gleicher Richtung.

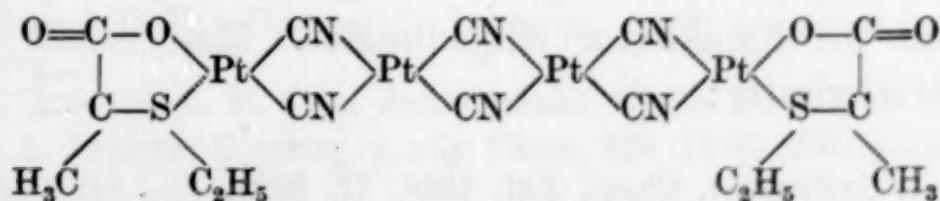
8. Versuche zur Darstellung von Cyaniden und Rhodaniden der Plato-S-äthyl- α -thiomilchsäuren.

a) Versetzte man eine Lösung von 3 g trans-Cl₂Pt(äthiom)₂ in absolutem Alkohol mit einer absolut alkoholischen Lösung von 0,8 g trockenem, reinem Zyankali, so fiel sehr bald ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Das trockene, weiße Reaktionsprodukt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und wird selbst von konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen. Dagegen lösen wäßriges KCN und Alkali leicht zu blau fluoreszierenden Lösungen auf, aus denen K₂Pt(CN)₄ in schönen Kristallen anschießt.

Die Analyse des weißen Produktes ergibt:

Pt 64,50%	S 5,32%	N 7,12, 714%
-----------	---------	--------------

Man könnte dem Salze, dem offenbar die Bruttoformel [äthiom-Pt₂(CN)₃] (Ber. Pt 64,90%; S 5,33%; N 6,99%) zukommt, vielleicht die Formel:



erteilen. Wir möchten aber keineswegs behaupten, daß dieselbe wirklich die Konstitution wiedergibt.

b) Auch aus cis-dichloroPt(äthiom)₂ entsteht bei gleicher Behandlung ein weißer Stoff von ganz ähnlichen Eigenschaften wie die des oben beschriebenen, nur sind die Analysenergebnisse weniger konstant. Gefunden wurde für Pt 61,86%, S gemittelt 5,40%, N 6,55%, 6,49%. Die gefundenen Werte würden auf ein Hydrat Pt₂(CN)₃äthiom · 1½H₂O stimmen. Ob das Salz wirklich als ein derartiges Hydrat aufgefaßt werden darf, scheint uns indes zweifelhaft, wir begnügen uns daher mit den vorstehenden Angaben.

c) Gut definierte Rhodanide konnten wir weder aus cis-, noch aus trans-Cl₂Pt(äthiom)₂ durch Umsetzung mit der berechneten Menge NaCNS erhalten. Die orangefarbenen Umsatzlösungen hinterließen beim Einengen nur lackartige Produkte, die zwar mit CCl₄ hart und scheinbar kristallin wurden und dann bei 90° schmolzen, aber keine irgendwie befriedigende Analysenresultate gaben. Bei manchen Versuchen wurde ein unlösliches Produkt erhalten, das mit Dioxan ein Gel bildete, und wohl aus Pt(CNS)₂ bestand¹⁾.

Das Drehungsvermögen von mit der berechneten Menge NaCNS versetzten Lösungen der Cl₂Pt(d-äthiom)₂ in Alkohol oder Acetonitril beträgt:

1. Rhodanidlösung aus cis-dichloroPt(äthiom)₂ in Alkohol
[α]_D¹⁸ = + 16°.
2. Rhodanidlösung aus trans-dichloroPt(äthiom)₂ in Alkohol
[α]_D¹⁸ = + 36°.
3. Rhodanidlösung aus trans-dichloroPt(äthiom)₂ in Acetonitril
[α]_D¹⁸ = + 28°.

Man sieht also, daß die Drehung von gleicher Richtung wie diejenige der Ausgangssäure ist. Da die Natur der in den Lösungen enthaltenen Salze aber nicht näher bekannt ist, erlauben die Messungen keine weiteren Schlüsse.

9. Ester des dihalogeno-bis-(d- oder l-)S-äthyl-α-thiomilchsauren Platins werden durch Auflösen von Dihalogeno-Pt(äthiom)₂ in schwefelsäurehaltigem Methylalkohol, Eindunsten im Exsikkator und Aufnehmen mit trockenem Äther dargestellt. Die ätherische Lösung der Ester wurde schnell mit wenig Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Exsikkator eingedunstet. Man erhält auf diese Weise die Methylester:

¹⁾ Vgl. A. GRÜNBERG, Chem. Zbl. 1928, II, 2229.

a) cis-Methylester des dichloro-bis-d-S-äthyl- α -thiomilchsauren Platin, $\text{cis-Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3)_2$, als gelbe lackartige Masse.

Gef.	Pt 34,34%	Cl 12,87%	S 11,21%
Ber.	„ 34,71%	„ 12,61%	„ 11,40%.

Leicht löslich in den meisten organischen Medien. $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ in Äther = $+7,5^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = +42,3^\circ$. Der Drehungssinn ist offenbar derjenige der Ausgangssäure, die Lösung razemisiert nicht merklich.

b) trans-Methylester des dibromo-bis-d-S-äthyl- α -thiomilchsauren Platins, $\text{trans-Br}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3)_2$, ebenfalls nur als orange-farbiger Lack, der, obschon analysenrein, nicht in den kristallinen Zustand überzuführen war.

Gef.	Pt 29,93, 30,18%	S 9,71%	Br 24,73%
Ber.	„ 29,97%	„ 9,84%	„ 24,54%.

Die Eigenschaften sind ähnlich denjenigen des oben beschriebenen cis-Chloroesters. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +14^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = +91^\circ$ (Methylalkohol). Der Drehungssinn ist auch hier derselbe wie bei der Ausgangssäure, Razemisation tritt nicht merkbar auf.

c) trans-Methylester des dijodo-bis-d-S-äthyl- α -thiomilchsauren Platins, $\text{trans-J}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHSC}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3)_2$, konnte in orange- bis ziegelroten Kristallen erhalten werden, die sich bei 140° zersetzen. Die Analyse ergibt:

Gef.	Pt 26,11%	J 34,21%
Ber.	„ 26,19%	„ 34,06%.

Der Ester ist löslich in den meisten organischen Medien. Drehung: vgl. Kurve 7, Abb. 2. $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ in Methylalkohol = $+6,1^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = +41^\circ$. In Acetonitril ist $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +7^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = +54^\circ$, Razemisation wurde nicht beobachtet. Auch bei diesem trans-Ester stimmt der Drehungssinn mit demjenigen der Ausgangssäure überein.

10. Cis- und trans-dichloro-bis-triäthylphosphinplatin, $[\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot \{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$.

Ein Gemisch der beiden Stereoisomeren ist leicht nach CAHOURS¹⁾ zu erhalten und mittels Äther zu trennen. Aus der gelben ätherischen Lösung erhält man derbe, schwefelgelbe Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei $146\text{--}147^\circ$ schmelzen. Der in Äther unlösliche Rückstand wird zur Entfernung von NaCl und eventuell nicht umgesetztem Platinsalz mit Wasser behandelt und aus Alkohol umkristallisiert, wobei man schneeweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 192° erhält²⁾. Das weiße Isomere wird überdies leicht und in

¹⁾ A. CAHOURS u. H. GAL, Journ. prakt. Chem. (2) 2 (1870), 460.

²⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936), 238 findet die Schmelzpunkte $142\text{--}143^\circ$ und 191° .

besonders schöner Form durch Bestrahlung oder Versetzen mit etwas Triäthylphosphin einer ätherischen Lösung des gelben Isomeren erhalten.

Bei 6-stündiger Bestrahlung der farblosen, alkoholischen oder verdünnten wäßrigen Lösungen des cis-Salzes tritt keine Spur von Farbe und Bildung von trans-Salz auf. Dagegen entfärbt sich die gelbe, alkoholische Lösung des trans-Salzes bei Bestrahlung schon innerhalb zweier Stunden weitgehend, obgleich natürlich kein cis-Salz ausfallen kann. Eine photochemische Umlagerung von cis- in trans-Verbindung tritt also offenbar nicht auf.

Erhitzt man eines der beiden Isomeren über seinen Schmelzpunkt, so tritt teilweise Umwandlung in die stereoisomere Form auf. Auch lassen sich beide Salze bei Atmosphärendruck teilweise unzersetzt destillieren. Sowohl das erstarrte Destillat als auch der Destillationsrückstand (der naturgemäß Zersetzungsprodukte enthält) bestehen stets aus einem Gemisch beider Isomeren. Beim Schmelzen tritt also wechselseitige Umlagerung der Isomeren zu einem Gleichgewichtszustand auf.

11. cis- und trans-dichloro-bis-triäthylarsinplatin, $[\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot \{\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$, wurden ebenfalls nach CAHOURS¹⁾ dargestellt und mittels Äther getrennt. Die Salze wurden durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, worauf das gelbe Isomere den Schmelzpunkt 119°, das weißgelbliche den Schmelzpunkt 145—146° zeigte²⁾.

Bei der Bestrahlung einer ätherischen Lösung des trans-Isomeren beginnt sofort das cis-Isomere in fast weißen Nadelchen auszufallen. Erhitzt man weißes oder gelbes Salz auf eine Temperatur, die einige Grade höher liegt als der betreffende Schmelzpunkt, so tritt teilweise Umlagerung zum Stereoisomeren auf.

Auch diese Salze lassen sich ähnlich wie die Phosphine destillieren, wobei jedoch neben wechselseitiger Umwandlung, selbst unter vermindertem Druck, erhebliche Zersetzung auftritt.

12. cis- und trans-Dichloro-dipyridinplatin, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, wurden nach JÖRGENSEN³⁾ dargestellt und nach A. HANTZSCH⁴⁾ gereinigt, deren Angaben wir vollkommen bestätigen können. Eine photochemische Umsetzung der Isomeren durch Bestrahlung der Chloroformlösung gelingt nicht.

¹⁾ A. CAHOURS, l. c.

²⁾ K. A. JENSEN, l. c., findet 120° und 142°.

³⁾ S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. (2) 33 (1886), 510.

⁴⁾ A. HANTZSCH, Ber. 59 (1926), 2761.

13. Bis-d-alaninplatin, $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COO})_2$, wurde nach folgender Methode in einer einzigen Form erhalten.

12 g K_2PtCl_4 und 15 g d-Alanin wurden mit 300 cm³ Wasser übergossen und solange gekocht, bis alles gelöst war. Die tiefgelbe Lösung wurde nun fraktionierter Kristallisation unterworfen, wobei weiße Blättchen erhalten wurden, die sich oberhalb 250° zersetzen. Sämtliche Fraktionen zeigen dasselbe Drehungsvermögen, die gleiche Zusammensetzung und identische Röntgenspektren. Die Verbindung ist vollkommen analog dem von LEY und FICKEN¹⁾ bereits dargestellten, inaktiven Komplex. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergibt:

Gef. Pt 52,27, 52,40%
Ber. „ 52,58%.

Das Salz ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Die wäßrige Lösung dreht links: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -14^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = -56^\circ$ (vgl. Abb. 3, Kurve 1), und razemisiert sich, soweit festzustellen, nicht.

14. Dichloro-bis-d-alaninplatin, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH})_2$.

2 g $\text{Pt}(\text{d-alanin})_2$ werden mit 20 cm³ 5 n-HCl auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der klaren Lösung kristallisieren nebeneinander gelbe, seidige, feine, fächerförmig verwachsene Nadeln neben derben dunkelgelben Prismen. Die beiden Formen können leicht mechanisch voneinander getrennt werden.

a) Die gelben, feinen Nadelchen sintern zwischen 80 und 90° zusammen und zersetzen sich bei 152°. Die Analyse ergibt:

Pt 40,64, 40,91% N 5,89%.

Berechnet für $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Pt 40,65% N 5,83%.

Das Wasser ist durch Trocknen nur teilweise zu entfernen, da nach Verlust von 3% H_2O Zersetzung auftritt. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und reagiert ziemlich rasch mit AgNO_3 .

b) Die derben, schwefelgelben Prismen schmelzen bei 185–186° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Die Analysenresultate:

Gef. Pt 43,92, 43,90% N 6,15%

stimmen auf wasserfreies Salz der obigen Formel (Ber. Pt 43,94%; N 6,31%).

Das Salz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung schlägt AgNO_3 sofort AgCl nieder. Sowohl

¹⁾ H. LEY u. K. FICKEN, Ber. 45 (1912), 377.

das unter a) beschriebene, wie dieses Salz, drehen rechts; auf die gleiche Menge wasserfreies Salz berechnet, sind die Drehungen praktisch gleich. $[\alpha]_D^{18}$ in Alkohol = $+54^\circ$, $[M]_D^{18} = +240^\circ$ (vgl. Kurve 3, Abb. 3).

c) Aus den Mutterlaugen der obigen Salze scheiden sich, neben weiteren Mengen der beschriebenen Salze, körnige Kriställchen ab. Behandelt man diese Fraktion mit 10 n-HCl auf dem Wasserbade, so erhält man grüngelbe, abgerundete Kristallkörner, die sich bei 203° unter Gasentwicklung zersetzen.

Gef.	Pt 44,03, 44,11%	N 6,29%
Ber.	„ 43,94%	„ 6,31%.

Das Salz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und Alkohol, ist rechtsdrehend, aber sehr viel weniger stark als die unter a) und b) beschriebenen Stoffe. Offenbar liegt hier also ein Isomeres des gelben Salzes vor, dem man mit Rücksicht auf seine Farbe cis-Konfiguration zuschreiben möchte; die unter a) und b) beschriebenen Verbindungen würden dann als Hydrat bzw. wasserfreies trans-Salz zu formulieren sein. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D^{18} = +15^\circ$, $[M]_D^{18} = +67^\circ$ (vgl. auch Kurve 2, Abb. 3). Auch diese Lösungen zeigen keine Neigung zu Razemisation.

15. Dichloro-di- und tri-l-menthylaminplatin, $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N})_2$ bzw. $[\text{ClPt}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N})_3]\text{Cl}$.

a) Erwärmt man eine Lösung von 3,7 g K_2PtCl_4 in 30 cm³ Wasser mit 3 g l-Menthylamin einige Zeit auf ungefähr 60° , so bildet sich ein gelbes, dickflüssiges Öl. Man gießt von demselben ab, behandelt, um überschüssiges Menthylamin zu entfernen, noch einige Male mit warmem Wasser und kristallisiert aus Alkohol um, wobei tiefgelbe glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 246° und der Zusammensetzung eines Dichloro-dimenthylamin-platosalzes erhalten werden. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergibt nämlich: Pt 33,67%, 33,59%; N 5,01%. Berechnet: Pt 33,87%; N 4,87%.

Das Salz ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung schlägt AgNO_3 nur äußerst langsam AgCl nieder. Das Salz ist linksdrehend. $[\alpha]_D^{18}$ in Alkohol = -97° , $[M]_D^{18} = -559^\circ$; in CCl_4 : $[\alpha]_D = -94^\circ$, $[M]_D = 543^\circ$ (vgl. Kurve 5, Abb. 3). Die Lösungen razemisieren nicht merklich. Die Bestrahlung der C_6H_6 - oder CCl_4 -Lösung führt zu Dunkelfärbung

und vollständiger Zersetzung, wobei in letztgenanntem Medium phosgenartiger Geruch auftritt. Umwandlung in ein isomeres Salz bei Bestrahlung war nicht festzustellen.

b) Gießt man die gelbe alkoholische Mutterlauge des obigen Salzes in lauwarme, verdünnte Salzsäure, so fällt ein gelblich weißes Produkt aus, das nach Absaugen und Trocknen bei $120-121^{\circ}$ schmilzt. Die Analyse ergibt: Pt 26,88%, Cl 9,85%, N 5,73%. Berechnet für Chlorotrimenthylaminplatochlorid, $[\text{ClPt}(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N})_3]\text{Cl}$: Pt 26,69%, Cl 9,69%, N 5,74%.

Danach könnte ein Triamminsalz vorliegen. Das Salz ist in allen organischen Medien leicht löslich, unlöslich in Wasser. AgNO_3 wirkt nur langsam ein. Die Lösungen sind ebenfalls linksdrehend. Die spezifische Drehung ist kaum von derjenigen des oben beschriebenen Diamminsalzes verschieden. In CCl_4 ist $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -93^{\circ}$ (Kurve 6, Abb. 3). Dagegen sind die molekularen Drehungen beider Salze natürlich verschieden hoch, nämlich -680° bzw. -543° . Razemisation wurde nicht beobachtet. Bestrahlung der CHCl_3 -Lösung führt auch hier zu Zersetzung unter ganz ähnlichen Erscheinungen wie beim Diamminsalz beschrieben.

c) Kocht man dieses Triamminsalz längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sich die Lösung gelb, während die Hauptmenge des Salzes zu einer zähen Masse zusammenschmilzt, aus deren Lösung in absolutem Alkohol goldgelbe Kriställchen vom Schmelzpunkt 246° anschießen, die offenbar identisch mit dem unter a) beschriebenen Diamminsalz sind. Aus den Mutterlaugen erhält man in ziemlich geringer Menge ein hellgelbes Salz vom Schmelzpunkt 160 bis 163° (unscharf). Es enthält offenbar noch geringe Mengen von Triamminsalz, von denen es wegen der geringen verfügbaren Mengen nicht vollständig befreit werden konnte. Die Analyse ergibt demzufolge etwas zu niedrige Pt-Werte. Man findet nämlich Pt 32,61%, 32,72%; N 4,83%. Ber.: Pt 33,87%, N 4,86%. Danach muß unser Salz offenbar noch etwa 17% Triamminsalz enthalten. Das Salz löst sich, im Gegensatz zu dem unter a) beschriebenen Diamminsalz, leicht in Alkohol. Es ist linksdrehend, aber nur etwa halb so stark wie das oben beschriebene Diamminsalz. $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$ in Alkohol $= -53^{\circ}$, $[\text{M}]_{\text{D}}^{18} = -292^{\circ}$. Da das Drehungsvermögen des Triamminsalzes bekannt war, konnte dasjenige des reinen Salzes leicht berechnet werden (Abb. 3, Kurve 4).

Die Verschiedenheiten der beiden Diamminsalze nach Schmelzpunkt, Farbe, Löslichkeit in Alkohol und Drehungsvermögen sind so

bedeutend und charakteristisch, daß man sie als Stereoisomere betrachten darf. Man würde dann in Analogie mit den Dichlorobis-alaninkomplexen der hellfarbigen, niedrig schmelzenden und schwächer drehenden Verbindung der cis-, der dunkler gefärbten also die trans-Konfiguration zuzuschreiben haben.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. M. JAEGER, der uns in entgegenkommendster Weise die Mittel und Einrichtungen des hiesigen Institutes zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

Groningen, *Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie der Reichsuniversität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1937.

Zusammenhänge zwischen dem Feinbau von Kristallflächen und der Struktur der auf ihnen entstehenden Reaktionsschichten

Von P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA

Mit 9 Abbildungen im Text

Zur Beurteilung des Angriffes von Metallen durch Sauerstoff ist es von Interesse zu wissen, wie das entstehende Oxydgitter durch seine Unterlage beeinflusst wird. Als sehr geeignete Substanz wurde Kupfer gewählt, dessen Oxydationsgeschwindigkeit an feinkristallinen Blechen von TAMMANN¹⁾ untersucht worden ist.

Zuerst erhob sich die Frage, ob eine wesentliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Größe und Orientierung der an der Oberfläche liegenden Kristallflächen vorhanden ist. Es zeigte sich, daß mehrere Stunden bei 1000° getemperte Proben mit Kriställchen von 0,5—1 mm Durchmesser sich einmal wesentlich langsamer oxydieren als feinkristalline Bleche, außerdem aber die Dicken der Cu₂O-Schichten auf den verschiedenen Kristallflächen sehr unterschiedlich waren.

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener rationaler Ebenen des Kupfers auf die darauf aufwachsenden Oxydulschichten wurden größere Kristalle mit gut ausgeprägten Flächen benötigt. Die Untersuchung natürlichen gediegenen Kupfers mit guten Flächen, z. B. vom Lake Superior in U.S.A., erwies leider eine derartige Verzerrung des Kristallaufbaues, daß es nicht in Frage kam. Es blieb nur der Weg offen, an künstlichen Einkristallen²⁾ die gewünschten Flächen anzuschleifen. Nach Abätzen der deformierten Oberfläche mit Salpetersäure und mehrstündigem Tempern der Kristalle ergab die röntgenographische Untersuchung sehr scharfe Einkristallreflexe.

Die Feststellung der kristallographischen Achsen des aufgewachsenen Oxyduls und des darunter liegenden Kupfers erfolgte in zwei Fällen röntgenographisch. Bei den dünnen Cu₂O-Schichten waren

¹⁾ G. TAMMANN u. E. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 179.

²⁾ Herrn Prof. U. DEHLINGER sind wir für die Überlassung mehrerer Cu-Einkristalle zu großem Dank verpflichtet.

auf den Aufnahmen außer den Cu_2O -Reflexen die Reflexe des Kupfers mit sehr starker Intensität vertreten, so daß die relative Lage beider Achsensysteme mit Leichtigkeit zu ermitteln war.

Im dritten untersuchten Fall war trotz sehr langer Belichtungszeit die Intensität der Cu_2O -Reflexe derart schwach, daß die Orientierung elektronenoptisch festgestellt werden mußte.

Zunächst mußte die Lage der Achsen bei den Einkristallen festgestellt werden, um danach vorerst angenähert die gewünschten Flächen anschleifen zu können. Dies geschah nach HAÜSSER und SCHOLZ¹⁾ durch vorsichtiges Andrehen einer Halbkugel, Ätzen, Tempern und nochmaliges Ätzen mit silberhaltiger Salpetersäure. Das Ätzmuster auf der Halbkugel läßt sehr deutlich die Lage der Achsen erkennen. Durch ein- bis zweimaliges Nachschleifen und röntgenographische Prüfung wurde die gewünschte Fläche möglichst genau realisiert. Es gelangten 100-, 111- und 110-Flächen des Kupfers zur Untersuchung.

Die Kupfer-100-Fläche wurde bei etwa 325°C und 150 mm Luft oxydiert bis zu einer Dicke von etwa $360\text{ m}\mu$, dem viermaligen Erscheinen der Anlauffarben entsprechend. Zwei Schwenkaufnahmen um etwa 90° , die sich dadurch unterschieden, daß der Kristall bei der 2. Aufnahme um 90° um die zur Schwenkachse senkrecht stehende Ebennormale gedreht war, ergaben, daß auf dem Filmäquator neben den 200-Reflexen des Kupfers die 111-Reflexe des Cu_2O waren (Abb. 1a und 1b). Da bei Anschleifen des Kupfers die 100-Fläche nicht ganz genau getroffen war, lag der 200-Cu-Reflex auf der einen Aufnahme (Abb. 1b) etwas außerhalb des Filmäquators und dicht daneben ebenfalls außerhalb des Äquators der 111- Cu_2O -Reflex.

Dieser Befund ergibt also, daß das Oxydul sich hier nicht nach der darunterliegenden Würfelfläche orientiert hatte, sondern mit seiner Oktaederfläche exakt parallel der Cu-Würfelfläche aufwächst, eine Abweichung der angeschliffenen Fläche um einige Grad von der wahren 100-Ebene hat offenbar auf die Genauigkeit der Parallellagerung keinen Einfluß.

Bei der Oxydation der Kupfer-111-Fläche fiel auf, daß sie langsamer verlief als die der 100-Fläche²⁾. Die Dicke der untersuchten Oxydschicht betrug etwa $250\text{ m}\mu$. Die beiden Röntgendiagramme (Abb. 2a und b), die analog denen der Würfelfläche aufgenommen

¹⁾ K. W. HAÜSSER u. P. SCHOLZ, Veröff. des Siemenskonzerns 5 (1927), 144.

²⁾ Nach A. MÜLLER (Dissertation Göttingen 1926) lief in Luft bei 260° die 111-Ebene von Cu schneller an, als die 100-Ebene.

waren, ergaben, daß hier die Oktaederflächen des Cu und Cu_2O parallel sind; eine Desorientierung der angeschliffenen Fläche um wenige Grad ist auch hier wieder ohne Einfluß.

Bei der dritten untersuchten Fläche, der 110-Ebene, erschienen die ersten Anlauffarben verhältnismäßig schnell, die weiteren dagegen wesentlich langsamer. Das Blau 2. Ordnung konnte noch beobachtet werden. Die röntgenographische Untersuchung führte hier nicht zum Ziele, es wurden nur schwache Andeutungen von

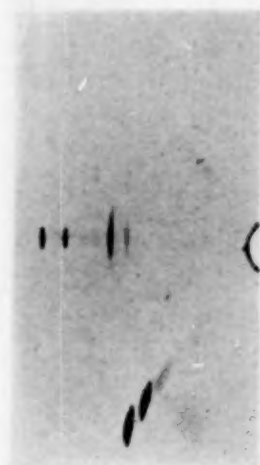


Abb. 1a



Abb. 1b

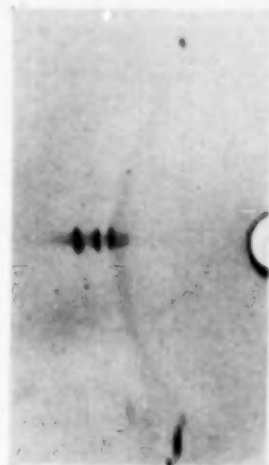


Abb. 2a

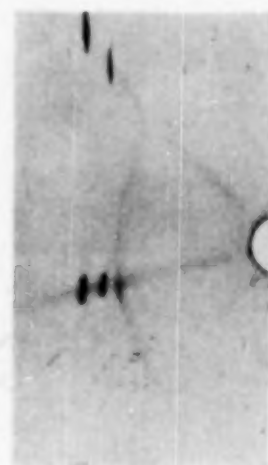


Abb. 2b

Röntgenreflexe der 100-Fläche von Cu mit aufgewachsener Schicht von Cu_2O (111-Ebene)

Röntgenreflexe der 111-Fläche von Cu mit aufgewachsener Schicht von Cu_2O (111-Ebene)

Cu_2O -Reflexen gefunden — vermutlich infolge zu geringer Schichtdicken oder infolge zu schlechter Orientierung dickerer Oxydschichten. Es wurde daher nur bis zum Rot erster Ordnung oxydiert, entsprechend einer Schichtdicke von etwa $90 \text{ m}\mu$ und die Orientierung durch Elektronenbeugungsaufnahmen¹⁾ festgestellt.

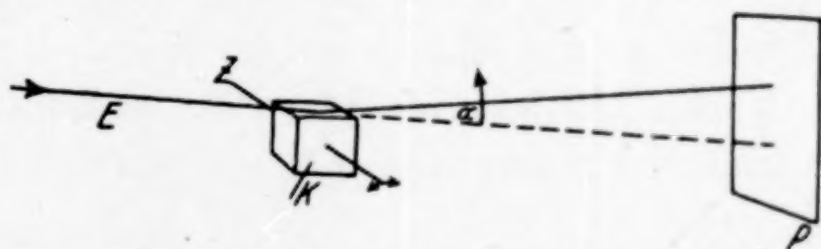


Abb. 3. Anordnung zur Beugung von Elektronen an Kristallflächen

Die Versuchsanordnung war derart (Abb. 3), daß ein Elektronenstrahl E , der eine jedesmal genau gemessene Beschleunigungsspannung von durchschnittlich 40000 Volt durchlaufen hatte, auf den Kristall K streifend auffiel. Der Winkel α zwischen Kristalloberfläche und Elektronenstrahl war sehr klein und konnte während

¹⁾ Vgl. P. A. THIESSEN u. TH. SCHOON, Z. phys. Chem. 1937 (B) (im Erscheinen).

der Untersuchung eingestellt werden, da der Kristall um die waagrecht liegende Achse Z , die außerdem senkrecht zum Elektronenstrahl stand, drehbar befestigt war. Auf diese Weise konnte ein optimales Reflexionsbild auf dem Fluoreszenzschirm P eingestellt werden¹⁾.

Die beiden Interferenzbilder in den um 90° verschiedenen Stellungen des Kristalls zeigen Abb. 4 und 5. Das erste Bild zeigt eine regelmäßige, zentrierte Sechseckanordnung, offenbar von einer durchstrahlten Oktaederebene (111-Ebene) herrührend.



Abb. 4. Reflexe der Elektronenbeugung an der 111-Ebene von Cu_2O

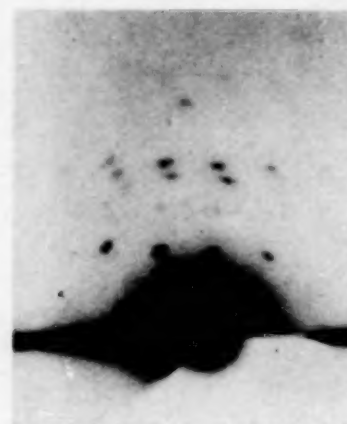


Abb. 5. Reflexe der Elektronenbeugung an der 112-Ebene von Cu_2O

Auf dieser 111-Ebene steht die $1\bar{1}0$ -Ebene senkrecht; diese muß der Kupfer-Dodekaederfläche, d. h. der angeschliffenen Fläche parallel sein, wenn sich das zweite Bild als Durchstrahlung der $11\bar{2}$ -Ebene erweist, da diese auf den beiden ersten senkrecht steht. Dies ist in der Tat der Fall, wie es sich aus den Intensitätsabständen, der Elektronenwellenlänge und den Gitterdimensionen ergibt. Die Verdoppelung der Punkte in der Abb. 5 erklärt sich dadurch, daß das aufgewachsene Oxydul nicht einheitlich war, sondern an der bestrahlten Stelle aus zwei gegeneinander desorientierten Einkristallen bestand.

Zur Auswertung der Intensitätsabstände der Elektronenbeugungsbilder sind in den Abb. 6 und 7 die Atomanordnungen der 111- und 112-Ebene dargestellt. Bei der Oktaederebene decken sich die Sauerstoffatome mit den Kupferatomen, sie sind daher nicht besonders eingezeichnet. Der Abstand der Ebenen beträgt, wie leicht zu ersehen ist, $\frac{a}{4}\sqrt{2}$. Die Abstände der Interferenzen auf der ersten Aufnahme betragen 1,20 cm, das ergibt nach Abb. 5 für $\text{tg } \alpha = \frac{1,20}{2 \cdot 30} = 0,020$.

¹⁾ Vgl. P. A. THIESSEN u. TH. SCHOON, Z. phys. Chem. 1937 (B) (im Erscheinen).

Setzt man diesen Wert gleich dem $\sin \alpha = \frac{\lambda}{2d}$, so wird mit der Wellenlänge der Elektronenstrahlung $\lambda = 60 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, die aus der Spannung hergeleitet wurde, und $d = \frac{a}{4} \sqrt{2}$ ein Wert für Cu_2O von $a = 4,24 \text{ \AA}$ gefunden in befriedigender Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 4,26.

Bei der 112-Ebene ergeben sich die Atomabstände zu $\frac{a}{4} \sqrt{2}$ und $\frac{a}{3} \sqrt{3}$. Die Interferenzperioden betragen 1,2 bzw. 0,725 cm¹). Hieraus errechnen sich mit einer Elektronenwellenlänge von $60 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ die Werte von 4,24 \AA bzw. 4,28 \AA für die Würfelkante des Cu_2O .

Die Identifizierung der durchstrahlten Flächen ist damit gelungen und der Beweis geliefert, daß der angeschliffenen 110-Fläche die 110- Cu_2O -Ebene parallel gelagert ist.

Zur Untersuchung der Frage, warum die Oxydschichten in der geschilderten Weise auf Kupfer aufwachsen, ist es zweckmäßig, die

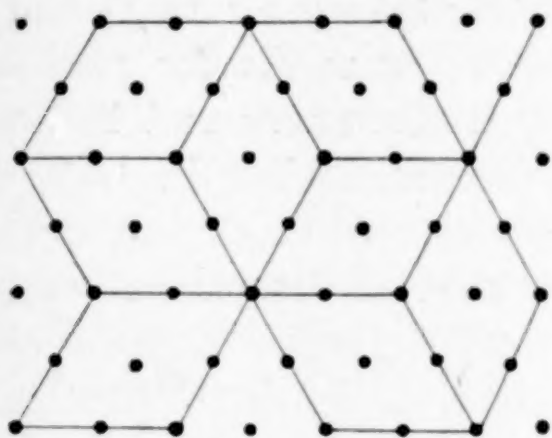


Abb. 6. Atomanordnung der 111-Ebene von Cu_2O

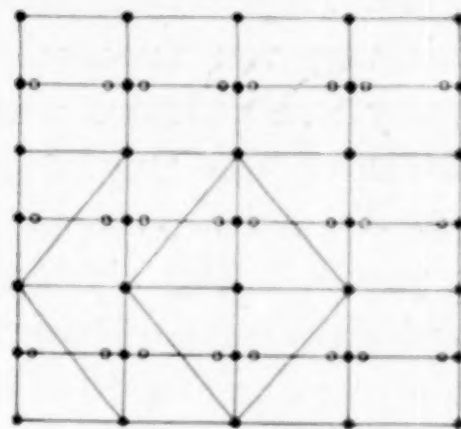


Abb. 7. Atomanordnung der 112-Ebene von Cu_2O

Besetzung und den Abstand der Ebenen zu untersuchen. In der folgenden Tabelle sind diese Daten der drei in Frage kommenden Ebenen für Kupfer und Kupferoxydul angegeben.

Ebene	Elektronenabstand in \AA für		Anzahl der Cu-Atome pro \AA^2 für	
	Cu	Cu_2O	Cu	Cu_2O
100	1,8	2,13	0,155	0,1105
110	1,27	1,51	0,109	0,078
111	2,08	2,46	0,178	0,127

Die am dichtesten besetzten Ebenen sind beim Cu die Würfel- und Oktaederflächen. Nimmt man nun an, daß diejenige Ebene des Cu_2O aufwächst, die in der Besetzung den Cu-Ebenen am nächsten kommt, so ist dies in beiden Fällen die Oktaederfläche. Dies ist in der Tat, wie oben gezeigt, auch der Fall. Bei der Cu-110-Ebene

¹) Die scharfen Interferenzen auf den Mitten der Längsseiten rühren von der ungleichen Besetzung der Ebenen mit Sauerstoffatomen her.

müßte hiernach die Cu_2O -100-Ebene aufwachsen, wie der elektronenoptische Befund zeigt, ist es aber die weniger dicht besetzte 110-Ebene. Diese kommt mit einem Abstand von 1,51 Å den 1,27 Å der Cu-110-Ebene erheblich näher als die Cu_2O -100-Ebene mit 2,13 Å, wodurch auch dieses Ergebnis verständlich ist.

Verschiedene andere Autoren haben ebenfalls die Orientierung von Cu_2O auf Kupferkristallen untersucht. So fanden PRESTON und BIRCUMSHAW¹⁾ die 111- Cu_2O -Ebene der Oberfläche eines polykristallinen Kupferbleches parallel aufgewachsen in Übereinstimmung mit unseren Versuchen, da bei warm gewalzten Kupferblechen die 100-Ebenen an der Oberfläche liegen. BRÜCK²⁾ dampfte Cu auf Steinsalzspaltflächen auf; beim Ablösen des NaCl mit Wasser von der nach 100 orientierten Kupferebene entstand eine leichte Bräunung der Kupferoberfläche, die elektronenoptisch als Cu_2O und in Abweichung von unseren Ergebnissen mit zum Kupfer parallelen Achsensystem gedeutet wurde. MEHL, MC CANDLESS und RHINES³⁾ untersuchten die Oxydation von Kupfereinkristallen in Luft und fanden die Achsensysteme des aufgewachsenen Cu_2O und des Cu stets parallel. Das stimmt auch mit unseren Ergebnissen überein bis auf die Cu-100-Fläche, doch ist nicht sicher, ob sich die obige Angabe auch auf die 100-Cu-Ebene bezieht, da die zur Untersuchung gelangten Flächen nicht angegeben sind.

Zusammenfassung

An Kupfereinkristallen werden die Würfelflächen, die Oktaederflächen und die Dodekaederflächen angeschliffen, blank geätzt und in verdünntem Sauerstoff anlaufen lassen. Die entstehenden Schichten von Kupferoxydul werden durch die Oktaederflächen und die Dodekaederflächen des Kupfers im Sinne der Unterlagen orientiert. Dagegen wächst auf der Würfelfläche des Kupfers die Oktaederfläche des Kupferoxyduls auf. Der Nachweis für die Orientierung der Anlaufflächen wird durch Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen und von mittelschnellen Elektronen geführt.

¹⁾ G. D. PRESTON u. L. L. BIRCUMSHAW, Phil. Mag. **20** (1935), 706.

²⁾ L. BRÜCK, Ann. Phys. 5. Folge, **26** (1936), 233.

³⁾ R. F. MEHL, E. L. MC CANDLESS u. F. N. RHINES, Natur **134** (1934), 1009.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, April 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1937.

Über binäre Systeme der Nitrate der Alkalimetalle

Von N. A. PUSCHIN und M. RADOIČIĆ

Mit 5 Abbildungen im Text

Wir haben nach der Methode der thermischen Analyse die binären Systeme: $\text{KNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{NaNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-RbNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-CsNO}_3$ und $\text{CsNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2$ untersucht.

Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements gemessen. Die Salze befanden sich in Porzellantiegeln im elektrischen Ofen. Um die Abkühlung zu verzögern, wurde der Tiegel mit der geschmolzenen Masse in einen anderen Tiegel, welcher mit Asbest umgeben war, gestellt. Das in die geschmolzene Masse eingetauchte Ende des Thermoelements befand sich in einer konisch ausgezogenen Glasröhre. Bei den Versuchstemperaturen unter 350°C wurde keine Einwirkung der geschmolzenen Nitratgemische weder auf das Porzellan der Tiegel noch auf das Glasrohr beobachtet.

Ausgangssubstanzen

Das kristalline LiNO_3 enthält 3 Mol Wasser, ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Nach dem Zustandsdiagramm des Systems $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ¹⁾ ist das wasserfreie LiNO_3 oberhalb $61,1^\circ$ beständig. Es zeigte sich aber, daß das LiNO_3 die letzten Spuren Wasser sehr schwer abgibt. Deshalb ist es uns erst durch sechsstündiges Erhitzen der kristallinen Substanz auf 170° gelungen, zu einem Präparate konstanten Gewichts zu gelangen. Das auf diese Weise gewonnene wasserfreie LiNO_3 schmolz bei 254° . Auf den Abkühlungskurven zeigte das wasserfreie LiNO_3 im Intervall von der Schmelztemperatur bis 40° keinerlei Temperaturhaltepunkte, woraus man schließen kann, daß in dem genannten Intervall bei LiNO_3 keine allotropen Modifikationen bestehen. Bei höheren Drucken, bis 12000 kg/cm^2 , hat BRIDGMAN²⁾ solche ebenfalls nicht gefunden.

NaNO_3 ist viel weniger hygroskopisch als LiNO_3 , deshalb ist sein Trocknen bis zur Gewichtskonstanz viel leichter. Auf den Abkühlungskurven des reinen NaNO_3 , von der Schmelztemperatur bis

¹⁾ F. G. DONNAN u. B. C. BURT, Journ. chem. Soc. **83** (1903), 338.

²⁾ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. **51** (1916), 619; **52** (1916), 159.

42°, wurde ebenfalls kein Temperaturhaltepunkt beobachtet. In den genannten Grenzen gibt es bei NaNO_3 keine allotropen Modifikationen, was mit den Beobachtungen von HISSINK¹⁾ und BRIDGMAN²⁾, bei letzterem bis zu einem Druck von 12000 kg/cm², vollkommen übereinstimmt. Für die Schmelztemperatur des NaNO_3 geben Forscher sogar späteren Datums Werte an, die sich untereinander wesentlich unterscheiden und zwischen 315,1° (MENZIES und DUTT³⁾ und 308° JAEGER⁴⁾ variieren. Für unser Präparat (pro analysi) haben wir den Wert 308° genommen.

Das von uns verwendete KNO_3 hatte nach zweistündigem Trocknen bei 110° einen Schmelzpunkt von 336,5°. Bei gewöhn-

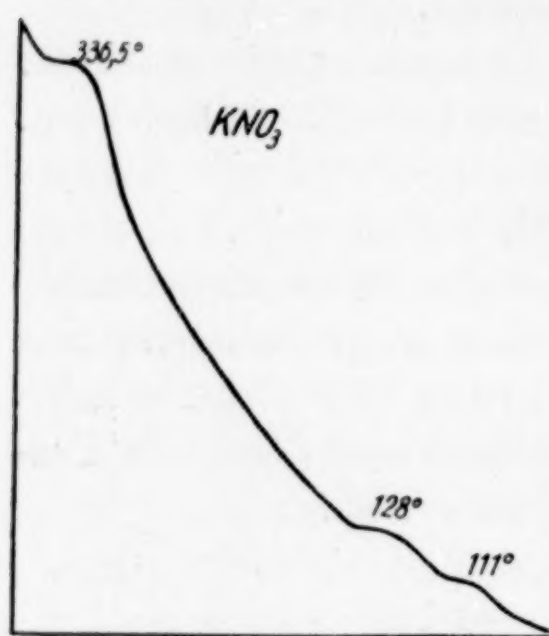


Abb. 1. Die Abkühlungskurve des Kaliumnitrats

lichem Druck sind bei KNO_3 sicher zwei Modifikationen bekannt: die rhombische bei gewöhnlicher Temperatur und die rhomboedrische. Für die Umwandlungstemperatur der ersten Modifikation in die zweite haben wir auf den Abkühlungskurven den Wert 128° bekommen. JÄNECKE⁵⁾ führt an, daß bei höheren Drucken auch eine dritte Modifikation besteht. Nach BRIDGMAN²⁾ besteht bei höheren Drucken nicht nur eine dritte, sondern auch eine vierte Modifikation. COHEN und BREDÉE⁶⁾ ist es auf dilatometrischem Wege ge-

lungen, das Bestehen einer dritten Modifikation auch bei Atmosphärendruck festzustellen. Auf unseren Abkühlungskurven zeigte sich sehr deutlich die Existenz einer dritten Modifikation bei Atmosphärendruck; als Umwandlungsdruck ergab sich 111° (Abb. 1).

Das Rubidiumnitrat haben wir aus Rb_2CO_3 durch Behandeln mit einer berechneten Menge verdünnter Salpetersäure gewonnen. Bei einem Säureüberschuß bildet sich das Dinitrat und sogar auch Trinitrat. Die gewonnene RbNO_3 -Lösung wurde zur Trockne eingedampft, das Salz, um die letzten eventuellen Spuren überflüssiger Säure zu entfernen, bis zum Schmelzen erwärmt, darauf wieder in

¹⁾ D. J. HISSINK, Z. phys. Chem. **32** (1900), 537.

²⁾ P. W. BRIDGMAN, l. c.

³⁾ A. W. C. MENZIES u. N. N. DUTT, Journ. Am. chem. Soc. **33** (1911), 1375.

⁴⁾ F. M. JAEGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **101** (1917), 1.

⁵⁾ E. JÄNECKE, Z. phys. Chem. **90** (1915), 280.

⁶⁾ E. COHEN u. H. L. BREDÉE, Z. phys. Chem. A. **140** (1929), 391.

Wasser gelöst, unter andauerndem Umrühren zur Trockne eingedampft und im Verlauf von 3 Stunden bei 110° getrocknet. Die Schmelztemperatur des auf diese Weise gewonnenen Präparates war 312° . Nach BELLATI und FINAZZI¹⁾ gibt es bei RbNO_3 drei kristalline Modifikationen: die tetragonale oberhalb 219° , die tesserale zwischen 219 und 161° und die hexagonale (rhomboedrische) unterhalb 161° . Auf unseren Abkühlungskurven zeigten sich alle drei Modifikationen, und für die Umwandlungstemperaturen wurde 216° und $160,5^{\circ}$ gefunden.

CsNO_3 (Präparat von Merck) wurde getrocknet und ergab eine Schmelztemperatur von $417,5^{\circ}$. BELLATI und FINAZZI¹⁾ gaben zwei CsNO_3 -Modifikationen an: eine hexagonale oberhalb 161° und eine tesserale unterhalb dieser Temperatur. Auf unseren Abkühlungskurven bekamen wir für die Umwandlungstemperatur $151,5^{\circ}$ — anscheinend mit bedeutender Unterkühlung.

Das System KNO_3 – RbNO_3

Wie aus der Abb. 2 ersichtlich ist, stellt das Zustandsdiagramm KNO_3 – RbNO_3 eine ununterbrochene Linie mit einem Minimum dar. Für kein einziges Gemisch konnte eine eutektische Kristallisation festgestellt werden. Mit der Zunahme der Konzentration des RbNO_3 nimmt die Kristallisationstemperatur nicht nur der rhomboedrischen KNO_3 -Modifikation, sondern auch derjenigen, die bei reinem KNO_3 unter Atmosphärendruck im Intervall 128 – 111° beständig ist, ununterbrochen ab.

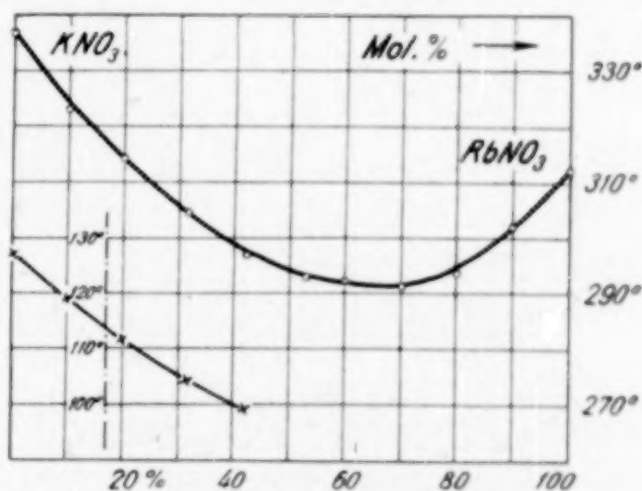


Abb. 2. Das Zustandsdiagramm des Systems KNO_3 – RbNO_3

In Gemischen mit RbNO_3 wurde letzte Modifikation bis zu einer Konzentration von 42 Mol-% RbNO_3 beobachtet. Der Übergang des KNO_3 in die dritte Modifikation, welche unterhalb 111° beständig ist, wurde in Gemischen nur bis zu einer Konzentration von 10 Mol-% RbNO_3 beobachtet; dabei blieb die Umwandlungstemperatur, trotz der Anwesenheit des RbNO_3 im Gemisch, unverändert. Die Übergänge des RbNO_3 in die verschiedenen Modifikationen wurden nur bei reinem Salz beobachtet. Auf den Abkühlungskurven der Gemische zeigten sich keinerlei Umwandlungen des RbNO_3 .

¹⁾ BELLATI u. FINAZZI, Atti Ist. Ven. 69 (1910), 1151.

Aus oben Angeführtem kann man schließen, daß KNO_3 und RbNO_3 miteinander eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen bilden. Eine Reihe Mischkristalle gibt RbNO_3 auch mit der zweiten Modifikation des KNO_3 bis zur Konzentration von wenigstens 42 Mol-% RbNO_3 . Die dritte Modifikation des KNO_3 , welche bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, gibt anscheinend keine festen Lösungen mit RbNO_3 .

Das System NaNO_3 – RbNO_3

Das Zustandsdiagramm dieses Systems (Abb. 3) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt, bei einer Temperatur von $178,5^\circ$ schneiden. Wegen der Unterkühlung der eutektischen Schmelze gelang es nicht, ihre genaue Zusammensetzung festzustellen.

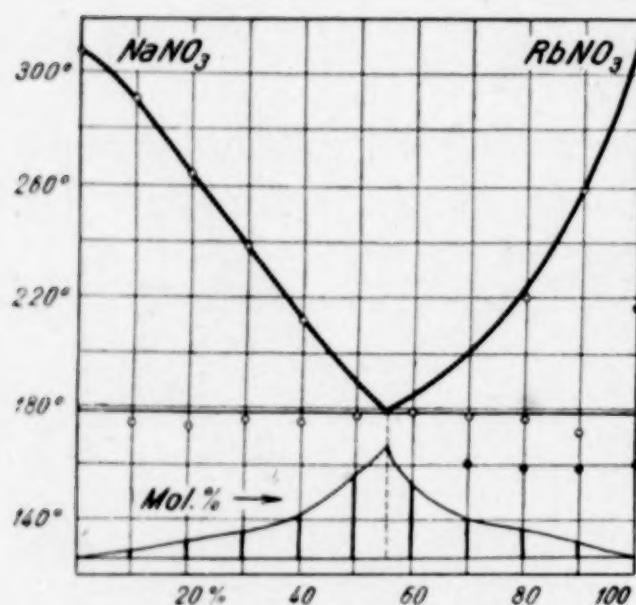


Abb. 3. Das Zustandsdiagramm des Systems NaNO_3 – RbNO_3

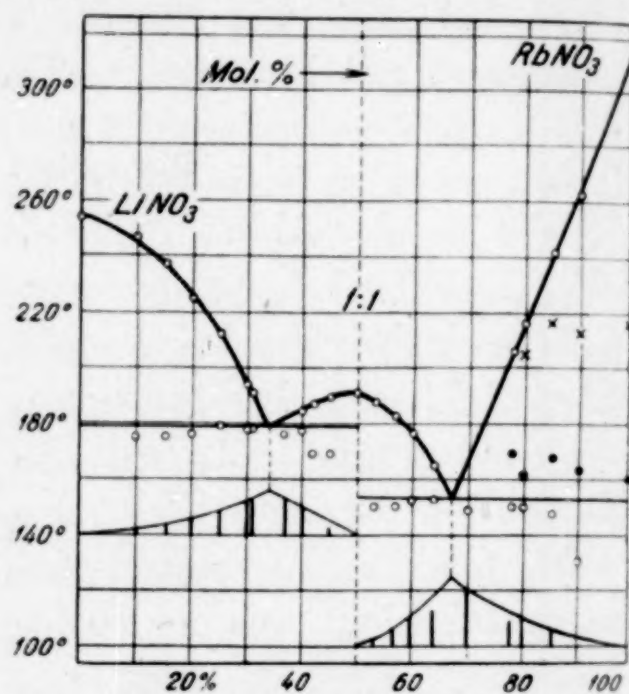


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm des Systems LiNO_3 – RbNO_3

Diese liegt ungefähr bei einer Konzentration von 55 Mol-% RbNO_3 . Die eutektische Kristallisation wurde bei allen untersuchten Gemischen beobachtet, woraus man schließen kann, daß die Komponenten im Kristallzustand nur eutektische Gemische bilden.

Die Umwandlungstemperatur der tetragonalen Modifikation des RbNO_3 in die tesserale bei 216° wurde in den Gemischen mit NaNO_3 nicht beobachtet. Die untere Umwandlungstemperatur der tesseralen Modifikation in die rhomboedrische bei $160,5^\circ$ wurde bis zu einem Gemisch mit 30 Mol-% NaNO_3 beobachtet. Dabei blieb die Umwandlungstemperatur unverändert.

Das System LiNO_3 – RbNO_3

Das Zustandsdiagramm dieses Systems (Abb. 4) besteht aus drei Ästen. Der mittlere ist durch die Anwesenheit eines Maximums

bei der Konzentration von 50 Mol-% charakterisiert, was auf die Bildung einer äquimolekularen Verbindung $\text{RbNO}_3\text{--LiNO}_3$ aus den Komponenten hinweist. Diese schmilzt ohne Zersetzung bei der Temperatur 191° . Der mittlere Ast wird von den seitlichen durch zwei eutektische Punkte getrennt. Diesen entsprechen die Koordinaten: 1. 35 Mol-% RbNO_3 und $179,5^\circ$ sowie 2. 68 Mol-% RbNO_3 und 154° .

Die erste eutektische Kristallisation wurde in allen Gemischen im Intervall von 0—50 Mol-% RbNO_3 und die zweite in allen Gemischen im Intervall von 50—100 Mol-% RbNO_3 deutlich bemerkt. Daraus kann man schließen, daß die Verbindung mit den Komponenten keine festen Lösungen bildet. Der Übergang der tetragonalen Modifikation des RbNO_3 in die tesserales (bei 216°) wurde in den Gemischen bis zu einer Konzentration von 20 Mol-% und der tesseralen in die rhomboedrische bis zu einer Konzentration von 22 Mol-% LiNO_3 beobachtet.

Beim Betrachten der bei der Untersuchung der drei oben genannten Systeme gewonnenen Resultate sehen wir, daß das Nitrat des Kaliums, welches im periodischen System dem Rubidium am nächsten steht, mit RbNO_3 feste Lösungen bildet. Das Nitrat des Natriums, welches sich im periodischen System vom Rubidium weiter entfernt als das Kalium, gibt mit RbNO_3 schon keine festen Lösungen, bildet aber mit diesem noch keine chemische Verbindung, sondern nur Gemenge. Das Nitrat des Lithiums, welches sich in der ersten Gruppe vom Rubidium am weitesten entfernt befindet, bildet mit RbNO_3 eine chemische Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung.

Das System $\text{CsNO}_3\text{--LiNO}_3$

Das Zustandsdiagramm des Systems $\text{CsNO}_3\text{--LiNO}_3$ (Abb. 5) besteht aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei der Temperatur 174° schneiden. Wegen bedeutender Unterkühlung gelang es nicht, die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches genau festzustellen. Dem Diagramm und der Kristallisationsdauer der Schmelzen bei der eutektischen Temperatur nach entspricht dem eutektischen Gemisch die Konzentration von 57 Mol-% LiNO_3 . Die eutektische Kristallisation ist bei allen Gemischen von 0—100% deutlich zu beobachten, woraus man schließen kann, daß die Komponenten weder feste Lösungen bemerkenswerter Konzentration,

noch eine chemische Verbindung bilden. Das ist um so merkwürdiger, da das Lithiumnitrat mit RbNO_3 eine Verbindung bildet, welche auf dem Zustandsdiagramm durch ein deutlich ausgeprägtes Maximum gekennzeichnet ist. Die Umwandlung der hexagonalen Modifikation des CsNO_3 in die tetragonale wurde in den Gemischen bis zu einer Konzentration von 40 Mol-% LiNO_3 beobachtet.

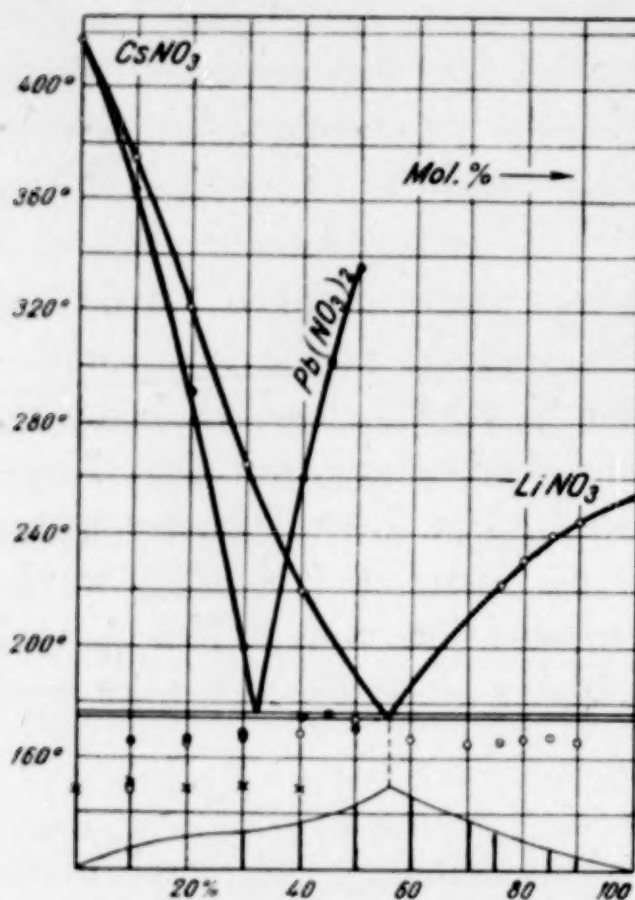


Abb. 5. Die Zustandsdiagramme der Systeme CsNO_3 - LiNO_3 und CsNO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

von 176° und Konzentration von 32 Mol-% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ schneiden. Die eutektische Kristallisation wurde in allen untersuchten Gemischen beobachtet. Die Umwandlungstemperatur des CsNO_3 war in den Gemischen bis zu einer Konzentration von 45 Mol-% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bemerkbar.

Beograd, Institut für physikalische und Elektro-Chemie, Technische Fakultät der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1937.

Das System CsNO_3 - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Das Bleinitrat zerfällt beim Erwärmen unter Stickstoffdioxidbildung. Deshalb wurde das System nur teilweise — im Intervall von 0—50 Mol-% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ untersucht. In diesem Intervall besteht das Zustandsdiagramm (Abb. 5) aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei der Temperatur

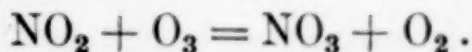
Über das Stickstoff-VI-Oxyd (NO_3)

Von H.-J. SCHUMACHER

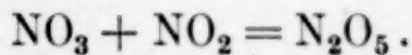
A. KLEMENC und H. NEUMANN¹⁾ haben sich in einer ausführlichen Arbeit mit der Bildungsmöglichkeit des Stickstoff-VI-Oxyds beschäftigt und unter anderem gezeigt, daß sich bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoffdioxid kein derartiges Oxyd²⁾ bildet.

Ergänzend möchte ich kurz hierzu bemerken, daß der exakte Nachweis, daß dem an sich durch sein Spektrum schon länger bekannten Oxyd die Formel NO_3 zukommt, zuerst von SPRENGER und mir³⁾ geführt wurde. Wir haben ferner zahlreiche Eigenschaften⁴⁾ und vor allem die Bildungsweise des NO_3 festlegen können.

NO_3 bildet sich in schneller Reaktion aus Stickstoffdioxid und Ozon



Das so gebildete NO_3 liefert mit einem weiteren NO_2 Molekül N_2O_5 .



Das Resultat ist also, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von NO_2 und Ozon nach sehr kurzer Zeit nahezu alles NO_2 in N_2O_5 umgesetzt ist. (Das ist bei nicht zu hohen Temperaturen eine sehr gute Darstellungsmethode für N_2O_5). Das NO_2 ist auch nicht mehr spektroskopisch nachweisbar. Durch den bekannten thermischen Eigenzerfall des N_2O_5 wird nun stets eine gewisse Menge NO_2 nachgeliefert. Durch dessen Reaktion mit Ozon erhält man auf die

¹⁾ A. KLEMENC u. N. NEUMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1937), 216.

²⁾ R. SCHWARZ u. H. ACHENBACH, Ber. **68** (1935), 343.

³⁾ H.-J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, Z. Phys. Chem. (A) **136** (1928), 77; (B) **2** (1929), 267.

⁴⁾ H.-J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, Z. angew. Chem. **42** (1929), 697.

angegebene Weise eine für die jeweiligen Versuchsbedingungen charakteristische NO_3 -Konzentration.

Es ist nun gelungen, durch eingehende kinetische Untersuchungen¹⁾ die verschiedenen Reaktionskonstanten zu bestimmen und auf diese Weise auch die stationäre Konzentration des NO_3 und NO_2 für die jeweiligen Bedingungen anzugeben. Diese Resultate wurden durch eine quantitative spektralanalytische Untersuchung von SPRENGER²⁾ bestätigt.

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER u. G. SPRENGER, l. c.

²⁾ G. SPRENGER, Z. Elektrochem. **37** (1931), 674.

Frankfurt a. M., *Institut für Physikalische Chemie der Universität.*

Eingegangen bei der Redaktion am 26. April 1937.

Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten. III.¹⁾**Tertiäre Natriumarsenate**Von HEINRICH MENZEL und WERNER HAGEN²⁾

Mit 10 Abbildungen im Text

Vor etlichen Jahren (1933) war der eine von uns (M.) in Gemeinschaft mit E. VON SAHR auf eigentümliche Anomalien in der Zusammensetzung des aus wäßriger Lösung kristallisierenden Trinatriumphosphat-12-hydrates gestoßen. Es zeigte sich, daß als Lösungsbodenkörper überhaupt kein eigentliches $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stabil existiert, daß sich vielmehr, z. B. im 20°-Zustandsdiagramm des ternären Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, unmittelbar an Sekundärphosphat $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ein von uns so genanntes Pseudo- $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vom Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 \cong 3,1 : 1$ anschließt, und daß mit zunehmender relativer Alkalität der Mutterlaugen die Bodenkörper eine stetige Reihe homogener Phasen bilden, deren Alkaliüberschuß rascher bis zum Verhältnis 3,2 : 1 zunimmt und dann immer verzögerter dem Grenzwert 3,25 : 1 zustrebt. Über diese überraschenden Ergebnisse ist unlängst in der vorangegangenen Mitteilung gleichen Obertitels¹⁾ berichtet worden. Wie von selbst warf sich uns seinerzeit die Frage auf, ob angesichts der weitgehenden Analogien zwischen Phosphaten und Arsenaten die nämlichen Anomalien auch das System Natron-Arsensäure-Wasser beherrschen. Diese Vermutung konnte alsbald, wenschon in bemerkenswerter Abwandlung, bestätigt werden; die ersten orientierenden Vorversuche ließen das Bestehen des dem $\psi \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ analogen Pseudo-Tertiärarsenat-12-hydrates erkennen. Wurde beispielsweise ein Ansatz von der Bruttozusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 = 3,2 : 1$ zur Kristallisation gebracht, so enthielt letztere Natron und Arsensäure im Molverhältnis 3,20 : 1. Und daß dieser Alkaliüberschuß auch hier nicht von anhängender Mutterlauge herrühren konnte, ging einwandfrei

¹⁾ Abh. II der Reihe: H. MENZEL u. E. VON SAHR, Tertiäres Natriumphosphat, Z. Elektrochem. **43** (1937), 104.

²⁾ W. HAGEN, Diplomarbeit Dresden 1934; Diss. Dresden 1935.

daraus hervor, daß das Präparat nach zweimaligem Umkristallisieren in reinem Wasser immer noch den Analysenbefund $3,18 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ As}_2\text{O}_5$ lieferte. Ja, ein erneuter Ansatz von äquivalentem Mischverhältnis $3,00 \text{ Na} : 1 \text{ As}$, sorgfältigst eingestellt, ergab im Bodenkörper $3,07 \text{ Na} : 1 \text{ As}$, in der restlichen Mutterlauge $2,89 \text{ Na} : 1 \text{ As}$, also eine eindeutige Disproportionierung des Ansatzes nach Mutterlauge und Kristallisat in dem Sinne, daß der Bodenkörper einen merklichen Alkaliüberschuß gegenüber der theoretischen Tertiärsalz-Zusammensetzung aufnimmt. Auch hier war diese auffällige Anomalie bisher noch völlig unerkannt; gestreift hat sie als einziger vor etwa 50 Jahren H. BAKER¹⁾ mit der Beobachtung, daß seine $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Präparate genau wie die entsprechenden Vanadate und Phosphate einen geringen Mehrgehalt am Alkali durch „mechanisch“ anhaftendes Ätznatron aufweisen.

Unsere Vorversuche ließen genau wie zuvor im entsprechenden Phosphatsystem eine gründliche Untersuchung der Bodenkörper-Lösung-Gleichgewichte im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ alkalischerseits vom sekundären Salz geboten erscheinen; und da überhaupt dieses Zustandsdiagramm auch nach der sauren Seite hin bisher noch nicht bei Zimmertemperatur, sondern nur bei 0° durch A. ROSENHEIM und ST. THON²⁾ aufgenommen worden ist, haben wir unsere Bestimmungen auf das ganze Gebiet zwischen Primärarsenat bis dicht an Ätznatron ausgedehnt.

I. Präparatives, Analysenmethoden, Röntgenaufnahmen

A. Präparate

Freie Arsensäure wurde anfangs in bekannter Weise durch Oxydation von analysenreinem, eisenfreiem Arsenik mit konzentrierter Salpetersäure und mehrmaliges Umkristallisieren usw. hergestellt, später aber als Merckpräparat „Pyroarsensäure“ purissimum bezogen. Diese Ware ist wohl sehr rein hinsichtlich Verunreinigungen, aber im Wassergehalt — hygroskopische Kristallmassen! — wenig definiert. Zwar nähert sich laut Durchschnittsanalyse der As_2O_5 -Gehalt (gef. $85,7\%$) dem berechneten einer Pyroarsensäure (theoretisch $86,5\%$) an; da letztere aber als feste Phase im System $\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ nicht existiert, liegt als wesentlicher Bestandteil dem Präparat jedenfalls das Hydrat $\text{A}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ zugrunde; vgl. A. SIMON und E. THALER³⁾.

Primäres Na-Arsenat wurde, da im Präparatenhandel nicht erhältlich, aus Lösungen von reinstem $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (vgl. unten) und reinster Arsensäure (vgl. oben) im stöchiometrischen Ansatz unter Einengen bis zur Kristallisation und mehrmaliger Umkristallisation aus wenig Wasser sehr rein und nahekommend der Zusammensetzung $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt:

¹⁾ H. BAKER, Ann. 229 (1885); Journ. chem. Soc. 47 (1885), 353.

²⁾ A. ROSENHEIM u. ST. THON, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 7.

³⁾ A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 143.

Wassergehalt (durch geeignete Erhitzung, vgl. unten) 19,85⁰/₀, theor. 19,80⁰/₀
19,87⁰/₀

As₂O₅-Gehalt (jodometrisch, vgl. unten) 63,26⁰/₀, theor. 63,17⁰/₀
63,34⁰/₀

entspr. Molverhältnis 0,99 Na₂O : 1 As₂O₅ : 4,00 H₂O.

Sekundäres Na-Arsenat: Nur anfangs aus reinster Arsensäure und analysenreiner Soda als 7-Hydrat hergestellt und umkristallisiert, dann allgemein durch Umkristallisation der recht guten Merck'schen Ware (Natrium arsenicum puriss. cryst. D. Ap. V. 3, später auch „pro analysi“, ebenfalls angenähert 7-Hydrat) in aller erwünschten Reinheit erhalten. Oberhalb 20°, aber auch metastabil unter 20° im Existenzgebiet des 12-Hydrates, kristallisiert unter Stören unschwer das 7-Hydrat in wohlfiltrierbarer, feinkörniger Form aus. Je nach den Trocknungsbedingungen streuten die Präparate im Wassergehalt um den Sollwert; das Molverhältnis Na₂O : As₂O₅ entsprach, stets innerhalb 1,99 und 2,01 : 1 liegend, bestens der stöchiometrischen Forderung. Bei Weiterverwendung wurde den wechselnden Wassergehalten, die sich hier überdies besonders bequem durch Glühprobe (vgl. unten) ermitteln ließen, jeweils Rechnung getragen. Von der Bereitung streng formelgerechten 7-Hydrates und anderer Hydrate wird späterenorts die Rede sein.

Tertiäre Na-Arsenate von der theoretischen Orthozusammensetzung Na₃AsO₄·12H₂O bis zur Grenzzusammensetzung des Pseudo-Na₃AsO₄·12H₂O mit etwa 0,25 Mol Na₂O-Überschuß wurden durchweg dargestellt aus Sekundärsalz und reinster, carbonatfreier Natronlauge (Öllauge nach SOERENSEN). Die nähere Zusammensetzung der 12-Hydratphasen in Gleichgewichtsabhängigkeit von deren Mutterlaugen ist Gegenstand nachstehender Mitteilungen.

B. Analysenmethoden

Alle im Rahmen der Arbeit behandelten Systeme (Lösungen, Boden- und Restkörper) sind stofflich vollständig durch ihren Na₂O-, As₂O₅- und H₂O-Gehalt beschrieben, mithin waren im Höchstfall diese drei Bestandteile analytisch zu ermitteln.

Allerdings konnte allermeist auf die unabhängige Bestimmung des Wassers verzichtet und dieses als Differenz der Summe beider anderen Komponenten gegen 100⁰/₀ angegeben werden. In gewissen Fällen war jedoch die unmittelbare Bestimmung des Wassergehaltes erwünscht oder gar erforderlich. Die einfache Glühprobe (Gewichtsverlust = H₂O) an der Substanz selbst, nach vorausgegangener, vorsichtig gesteigerter Vortrocknung über Trockenmitteln oder im Trockenschrank, ist nur an Sekundärsalz und seinen Hydraten, an Systemen einer zwischen Sekundär- und Tertiärsalz liegenden Zusammensetzung und allenfalls an wirklichen Ortho-Tertiärsalzen ohne Überschußalkali angängig. In diesen Fällen wurden die Salze im Trockenschrank unter sorglichem Vermeiden des Schmelzens im Hydratwasser (Gefahr der Verkrustung, des Verspratzens) allmählich auf etwa 120° angeheizt (Sekundärsalzhydrate hierbei bis zu anhydrichem Na₂HAsO₄ vorentwässert!), hernach im SIMON-MÜLLER-Ofen auf 850° gesteigert und damit Na₂HAsO₄ binnen weniger Stunden in Pyroarsenat übergeführt. Pseudotertiärsalze erfordern (genau wie bei den Phosphaten) wegen des vom Überschußalkali so fest gebundenen, erst oberhalb 1000° und dann nur unter gleichzeitiger Alkaliverflüchtigung entfernbaren Wasseranteils einen zuver-

alkalibindenden Zusatz, zweckmäßig in Form von Na-Pyroarsenat oder Sekundärsalz bekannten Gesamtwassergehaltes; betreffs der praktischen Ausführung vgl. Phosphatarbeit, S. 112 und den folgenden Text. Primärsalz verträgt wegen der Zersetzlichkeit des Metaarsenates (O_2 -Abspaltung, Sublimation von As_2O_3) keine Glühbehandlung; da nach Literaturangabe Primärarsenat bei $240-280^\circ$ praktisch vollständig in Metaarsenat übergeht, bewährt sich nach Vorerhitzung auf 150° eine einstündige Behandlung bei 450° im elektrischen Ofen, ohne daß schon zusätzliche Verluste eintraten; vgl. vorstehende Wasserbestimmung an $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$.

Zur exakten Analyse von Reinpräparaten als Testsubstanzen anderweitiger Analysenmethoden, damit als Vergleichsbasis für die letzteren, wurden einwandfreie gravimetrische Wege der As_2O_5 - und Na_2O -Bestimmung begangen. Die Arsenatfällung als Magnesiumammoniumarsenat-Hydrat (Wägeform $Mg_2As_2O_7$) wurde mangels zuverlässiger Unterlagen über die Löslichkeit der Fällung in den ammoniakalischen Waschwässern bald beiseite gelassen; vielmehr die As_2S_5 -Fällung aus stark salzsaurer ($\geq 6\text{ n}$ -)Lösung in der Kälte durch H_2S in raschem Strom, 20 Minuten Nacherhitzung in siedendem Wasserbad in der Druckflasche, Absaugen des Niederschlages im Glasfrittentiegel, Auswaschen mit destilliertem Wasser und Trocknen im CO_2 -Strom bei $80-85^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz angewandt. In Anbetracht der minimalen Löslichkeit des Arsenpenta-sulfids erweist sich diese von McCAY¹⁾ vorgeschlagene Arsensäurebestimmung unter Verwertung der von F. FOERSTER und seinen Schülern²⁾ im Dresdner Laboratorium gewonnenen Erfahrungen anderen gravimetrischen Verfahren überlegen. Das Filtrat der As_2S_5 -Fällung eignet sich ohne weiteres nach Eindampfen, Lösen in wenig destilliertem Wasser, Abfiltrieren durch ein kleines Filterchen in einen tarierten Platintiegel, Eindampfen nach Zusatz konzentrierter Schwefelsäure im bekannten HEMPEL'schen Apparat zur Trockene, Glühen des Rückstandes, Aufnehmen mit wenig konzentrierter Ammoncarbonatlösung und erneutem Eintrocknen im Hempelapparat und endlich langsamem Anheizen und Durchglühen im elektrischen Ofen auf 850° bis zur Gewichtskonstanz zur Bestimmung des Alkalis als Na_2SO_4 .

Auf Grund dieser beiden einwandfreien gravimetrischen Bestimmungen an Testsubstanzen, vornehmlich $Na_2HASO_4 \cdot 7H_2O$, wurde nach einfacheren zeitsparenden Verfahren gesucht. In Anlehnung an die bekannten Phosphattitrationen [vgl. Abhandlung II dieser Reihe³⁾, S. 105] wurde zunächst eine kombinierte alk-azidimetrische Titration von Alkali und Arsensäure mit $n/2\text{-HCl}$ gegen Dimethylgelb (Vergleichslösung: Primärsalz unter entsprechendem $NaCl$ -Zusatz) bis zur H_2AsO_4' -Stufe, Zerstörung der Indikatoren durch wenig Bromwasser und Auskochen und Rücktitration mit $n/2$ -carbonatfreier Lauge gegen Thymolphthalein oder den von J. M. KOLTHOFF⁴⁾ angegebenen Mischindikator: 1 Teil 0,1% Thymolblau + 3 Teile 0,1% Phenolphthalein, beide in 50% Alkohol (Umschlags- pH nahe an 9,0) bis zur $HAsO_4''$ -Stufe, ebenfalls gegen Vergleichslösung versucht. Die Umrechnung beider Verbräuche an Maßflüssigkeit auf Na_2O - und

¹⁾ McCAY, Z. analyt. Chem. 26 (1887), 635.

²⁾ Diss. PRESSPRICH, Dresden 1926, Diss. REUSS, Dresden 1927; Dipl.-Arbeit GEORGI, Dresden 1928.

³⁾ Z. Elektrochem. 43 (1937), 105.

⁴⁾ J. M. KOLTHOFF, Maßanalyse Bd. II, 2. Aufl., S. 65.

As_2O_5 -Gehalt bedarf für den Chemiker keiner weiteren Erläuterung. Praktisch erwies sich freilich nur die erste Teiltitration gegen Dimethylgelb als innerhalb 1–2 Tropfen eindeutig und genau, wenn der Neutralsalzgehalt der Vergleichslösung der jeweiligen Situation, ob Sekundär- oder Tertiärsalz titriert wurde, angepaßt war. Das Antitrieren der zweiten Stufe ist in Anbetracht des dortigen verflachten Wendepunktes in der Titrierkurve trotz Mischindikator, Vergleichslösung und Berücksichtigung des Salzfehlers reichlich unsicher.

Als Ausweg bot sich hier eine Kombination von Titration (1. Stufe, Dimethylgelb) mit anschließender As_2O_5 -Bestimmung an einem aliquoten Teil der aus-titrierten Probe oder einer gesonderten Einwaage durch H_2S -Fällung. Letztere liefert die Unterlagen, um aus dem Säureverbrauch bis zum Dimethylgelbumschlag den totalen Alkaligehalt zu erfahren; denn ein Drittel der Arsensäureäquivalente entspricht dem Alkalianteil zwischen 1. Stufe und freier Säure, braucht also nur dem erst ermittelten Säureverbrauch zugerechnet zu werden. Im Verlauf unserer Untersuchungen erschien die Mitteilung einer „Schnellmethode“ der Arsensäurebestimmung auf jodometrischem Wege von M. F. GIBBON¹⁾, die sich bei der ersten Nachprüfung an Testsubstanzen als überraschend einfach und genau herausstellte und fortan — an Stelle der As_2S_5 -Fällung — mit der Dimethylgelbtitration kombiniert wurde. Da diese wertvolle Methode den deutschen Fachgenossen wohl wenig zugänglich und bekannt ist, mögen Originalvorschrift, Reaktionsprinzip und unsere modifizierte Anwendungsweise angegeben werden:

Vorschrift GIBBON: „0,25–0,5 g des Arsenates werden in einem Becherglas mit 20 cm³ Wasser und 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) versetzt und dann 2 cm³ 0,1 n-Jodlösung und 0,2 g roter Phosphor von solcher Kornfeinheit hinzugefügt, daß alles ein 100-Maschensieb passiert.“

„Der Inhalt des Bechers wird zum Sieden gebracht und bis zur vollständigen Reduktion weiter erhitzt (annähernd 3 Minuten), d. h. bis die gelbe Farbe (von freiem Jod her) verschwunden und die Lösung farblos geworden ist, abgesehen natürlich von den suspendierten roten Phosphorteilchen. Die Mischung wird warm durch einen Goochtiiegel mit Asbesteinlage filtriert und der Rückstand 3 mal mit je 10 cm³ Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 5 n-NaOH nahezu neutralisiert und nach Hinzufügen eines Bicarbonatüberschusses mit 0,1-Jodlösung titriert.“

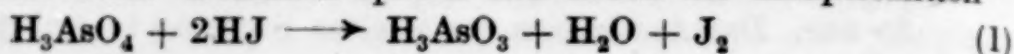
Wir haben die Reduktion, sonst genau der Vorschrift folgend, im Erlenmeyer (100 cm³) vorgenommen, durch eine enge Jenaer Fritte, 3 G4, vom Phosphor abfiltriert, aber zur Verminderung des Flüssigkeitsvolumens mit viel stärkerer als 5 n-NaOH neutralisiert. Die 0,1 n-Jodlösung wurde gegen As_2O_3 als Ursubstanz eingestellt und häufig gegen Arseniklösung bekannten und öfter kontrollierten Titors nachgeprüft.

Testanalysen:

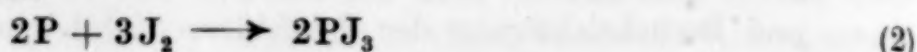
Ein Tertiärsalz:	gravimetrisch, über As_2S_5 . . .	27,18% As_2O_5 ;
	jodometrisch	27,18% As_2O_5
		27,20%
Ein Sekundärsalz:	nach direkter H_2O -Bestimmung	37,00% As_2O_5 ;
	jodometrisch	37,09% As_2O_5
		37,08%

¹⁾ M. F. GIBBON, Analyst 58 (1933), 469.

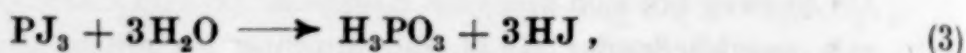
Über den Reaktionsmechanismus dieser Art der Arsensäurereduktion gibt F. M. GIBBON in seiner kurzen Mitteilung lediglich an, daß das Jod ebenso schnell durch den Phosphor reduziert wird, wie es aus Jodwasserstoffsäure durch Arsensäure freigesetzt wird. Demnach spielen sich neben der Hauptreaktion



die weiteren Vorgänge ab:



und



so daß zufolge (3) immer wieder HJ für (1) zur Verfügung steht. Allerdings bleibt keine phosphorige Säure im Reaktionssystem bestehen; sie wird — durch Oxydation, wohl auch zufolge Selbstzerfalls — in Phosphorsäure übergeführt und läßt sich im Filtrat als solche nachweisen. Phosphorige Säure würde hernach bei der Titration ihrerseits J₂-Lösung verbrauchen und so die Bestimmung der arsenigen Säure fehlerhaft machen. Die genauere Aufklärung aller Begleitreaktionen wäre gewiß interessant.

C. Röntgenaufnahmen

Zur strukturellen Beurteilung der im Verlauf der Untersuchungen auftretenden festen Phasen wurden in weitem Umfang DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen herangezogen (Cu-K_α-Strahlung, Kammer 57,5 mm Durchmesser, Substanz in Markröhrchen eingefüllt), ausgeführt im röntgenographischen Laboratorium der Dresdner Hochschule, wofür wir insbesondere den Herren Dr. Dr. KLÖTZER, SCHMIDT und FREYER verbindlichen Dank wissen. Die Pulveraufnahmen sind im folgenden in der üblichen schematischen Darstellung unter Auslassung der schwächsten Linien wiedergegeben. An feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden stets die vom einen von uns früher¹⁾ beschriebenen Maßnahmen beim Zerkleinern und Einfüllen eingehalten. Gewisse Bodenkörper hochalkalischer Lösungen wurden zur Röntgenaufnahme nicht aus letzteren isoliert, sondern feinst zerrieben inmitten ihrer Mutterlaugen in die Markröhrchen eingebracht. Die von uns hierzu ausgearbeitete und bestens bewährte Handhabung ist bereits in der vorangehenden Abhandlung²⁾ dieser Reihe beschrieben worden.

Viele der Aufnahmen zeigen eine starke Grundschwärzung, wohl herrührend von angeregter Eigenstrahlung des Arsens, die sich auch nicht gut durch ein zwischengeschaltetes Filter abfangen ließ. Auffällig und die Ausmessung und den Vergleich erschwerend ist weiterhin der Linienreichtum der Diagramme, verursacht durch die wenig symmetrischen Kristallklassen, in denen die vorliegenden Salze kristallisieren. Angesichts der hohen Gitterkonstanten der Arsenate wären Pulveraufnahmen bei größerem Kammerdurchmesser oder mit weicherer Strahlung als Cu-K_α zweckmäßig gewesen.

II. Löslichkeits- und Bodenkörperuntersuchungen im System Na₂O–As₂O₅–H₂O bei 20°

Diese Untersuchungen lehnen sich in der Arbeitsweise durchaus an die in Abhandlung II der Reihe beschriebenen am Phosphat-

¹⁾ H. MENZEL, H. SCHULZ u. H. DECKERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 55.

²⁾ l. c., S. 107.

system an, so daß hinsichtlich Thermostat, Schüttelzeit (8—10 Tage), Probenahme der Lösung, d. Isolierung der Bodenkörper teils unter Abdecken mit — „abgedeckte“ Bodenkörper —, teils ohne Abdecken „gedeckte“ Bodenkörper —, bloß nach scharfem Abpressen, Trocknen usw. auf die dortigen Angaben ver kann.

Zur Analyse der Lösungen, Rest- und Bodenkörper auf (H_2O als Differenz) diente hier die in Abschnitt I genannte alkalimetrischer Titration gegen Dimethylgelb mit gravimetrisch späterhin jodometrischer Arsensäurebestimmung.

Die Ansätze einzelner Versuche wurden im Gebiet zwischen Sekundärarsenat aus $NaH_2AsO_4 \cdot 1H_2O$, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ und Flaschen von 60 cm^3 Inhalt zubereitet; alkalischerseits vom dessen 7-Hydrat und verdünnter (1 n, 2 n) oder stärkerer carbonatfreier Natronlauge, in 200-cm^3 -Flaschen. Diese Ausgangslösungen wurden zunächst bei erhöhter Temperatur weitgehend in Lösung gelöst, Gleichgewichtseinstellung bei 20° geschüttelt.

Die gesamten Ergebnisse der umfangreichen Versuche sind in Tabelle 1 und Abb. 1 vereinigt worden. Die Tabelle gibt in dem besonders interessierenden und daher besonders ständen untersuchten Ausschnitt des Systems die molaren Alkaliantails gegenüber der Arsensäure zu einem Wasserzusatz aus Zweckmäßigkeitsgründen (hinreichend Bodenkörper und Lösung!) von Fall zu Fall bemerkt mit solcher Ansatzangabe die jeweiligen Reaktionssysteme eindeutig bestimmt, lassen aber die Verschiebung von Molverhältnis nach Mutterlauge und Bodenkörper. Von den Lösungen werden lediglich die Prozent-Na₂O und As₂O₅ mitgeteilt. Die hervorgehobene und Existenzgebiete sind noch im folgenden zu einem Feld zwischen Primär- und Sekundärarsenat die $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$ und $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$ zweifelsfrei werden Bodenkörperanalysen erst vom Sekundärarsenat. Je nachdem, ob die Bodenkörper „abgedeckt“ oder vgl. Spalte „Bemerkung“, haften diesen Analysen besondere den molaren Wasseranteilen noch Unsicherheit unvollständiger Trocknung, angehender Verwitterung gleitender Mutterlaugenreste an.

Punkt A gibt die — auffällig hohe — Konzentration des Primärarsenat-Monohydrates an, ist daher

Tabelle 1
System $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ bei 20°C

Vers.-Nr.	Ansatz Molverhältn.		Lösung		Existenz- gebiet (Kurven- punkt)	Restkörper		Bodenkörper				Morphologie	Röntgenbild (vgl. Abb. 2)	
	Na ₂ O : As ₂ O ₅	As ₂ O ₅	% - Gehalte und Molverhältnisse			% - Gehalte und Molverhältnisse		Be- merkung	% - Gehalte und Molverhältnisse					
			Na ₂ O	As ₂ O ₅		Na ₂ O	As ₂ O ₅		H ₂ O	Na ₂ O	As ₂ O ₅			H ₂ O
1 {			10,70	39,70 : 1	(A) NaH ₂ AsO ₄ · H ₂ O							rhombische, bipyramidal begrenzte Formen		
2 {			12,22	39,80 : 1										
3 {			13,72	40,59 : 1										
4 {			14,99	41,52 : 1	Umwdlpkt. (U ₁) (U ₁ ')							wie oben, daneben kompakte Kristallgebilde		
5 {			17,32	50,47 : 1										
6 {			13,71	36,81 : 1	Na ₂ HAsO ₄ · 12H ₂ O							kompakte monokline Kristall- körper; kurze, verschieden- artig ab- gestumpfte Prismen		
7 {			13,03	34,07 : 1										
8 {			11,77	29,08 : 1										
9 {			11,29	26,93 : 1										
10 {			10,12	22,32 : 1										
11 {			9,09	18,31 : 1										
12 {			8,70	16,70 : 1										
13 {	2,00		8,25	15,39 : 1		(B)	15,52	29,05	55,43	ab- gedeckt				
14 {	2,09		9,21	16,32 : 1			1,98	: 1	: 24,3					

	Umwandlungspunkt (U_2)			abgedeckt			wie oben, daneben dünne Nadeln und Säulen	
15	2,19	11,16	18,54 : 1	18,85	35,39	45,70 : 16,5		
16	2,29	11,18	18,09 : 1	19,40	31,35	49,25 : 34,7		
17	2,34	11,40	18,43 : 1	22,37	28,05	48,58 : 22,6		
18		11,05	17,79 : 1	22,17	27,38	50,45 : 23,5		
19	2,49	10,48	16,44 : 1	21,59	26,67	51,74 : 24,7		
20	2,65	9,14	13,45 : 1	22,19	27,32	50,49 : 23,6		
21	2,80	8,16	11,23 : 1	22,46	27,48	50,16 : 23,3		
22		8,00	10,83 : 1	22,40	27,24	50,36 : 23,6		
23		7,73	10,24 : 1	22,61	27,43	49,96 : 23,3		
24	2,95	7,29	9,41 : 1	22,44	27,16	50,40 : 23,7		
25	3,10	5,99	7,31 : 1	22,85	26,94	50,21 : 23,8		
26	3,25	5,29	5,95 : 1	22,98	26,85	50,17 : 23,8		
27	3,50	4,86	4,60 : 1	23,23	26,96	49,81 : 23,0		
28	3,75	4,78	3,89 : 1	23,02	26,68	50,30 : 24,1		
29	4,93	5,33	2,05 : 1	23,14	26,75	50,11 : 23,9		
30	10,07	7,74	0,71 : 1					
31	16,78	11,46	0,29 : 1					
32		14,10	0,18	23,23	25,67	51,10 : 25,4		
33		15,08	0,15	21,57	20,57			

H 1

H 41
H 42

H 2

trigonale
Nadeln,
dünne
Säulen
(vgl.
Abb. 3)ab-
gedecktunab-
gedeckt!

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verz.-Nr.	Lösung		Existenz- gebiet (Kurven- punkt)	Restkörper		Bodenkörper			Röntgenbild (vgl. Abb. 2)		
	% - Gehalte			% - Gehalte		Be- merkung	Morphologie				
	Na ₂ O	As ₂ O ₅		Na ₂ O	As ₂ O ₅			H ₂ O			
34	17,18	0,12	desgl. mit verzögert anwachsen- dem, der Grenz- zusammen- setzung sich näherndem Na ₂ O-Geh.					trigonale Nadeln, dünne Säulen (vgl. Abb. 3)			
35	19,81	0,10									
36	21,10	0,10		22,91	20,26	23,15 3,21	26,72 : 1			50,13 : 23,9	ab- gedeckt
37	23,18	0,11		23,37	19,58	23,31 3,24	26,73 : 1			49,96 : 23,9	
38	25,43	0,15									
39	26,51	0,21		24,35	20,02						
40	27,21	0,27	Umwand- lungspunkt (U ₃)					wie oben, daneben neue, polyedrische For- men (vgl. Abb. 4)			
41	27,23	0,26									
42	27,38	0,25	erstes niederes Hydrat	26,15	24,79	Bodenkörper, indirekt nach Restkörperverfahren ermit- telt, zwischen			dicke, sechsseitige Tafeln, großenteils zu Kreuzen, Sternen oder Rosetten zusam- mengewachsen (vgl. Abb. 5 u. 6)	H 30 H 32 H 31 überein- stimmend	
43	28,51	0,27		27,74	22,93	: 3,51 : 1 und : 3,42 : 1	19,0 18,2				
44	29,52	0,28		28,03	20,83						
45	30,25	0,31		27,28	22,03						
46	31,08	0,35		28,74	19,69						
47	32,12	0,44		28,73	21,57						
			(U ₄)								
48	32,59	0,33	zweites niederes Hydrat					unab- gedeckt	ähnliche Gebilde wie oben	H 26	
49	35,21	0,33		33,35 : 3,28	37,72 : 1	28,93 9,8					



0-Punkt (= H_2O -Ecke im Koordinatendreieck) — Bodenkörperpunkt gelegen; das Existenzgebiet des Primärsalzes reicht von da bis U_1 , den Umwandlungspunkt $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Der heterogene Bodenkörper bei U_1 (Versuch 4) läßt mikroskopisch neben dem Primärsalz in wohlausgebildeten, einseitig zugespitzten Säulen das Sekundärsalz in kompakten Körpern, verdeutlicht noch im polarisierten Licht und an Hand von Lösungsfiguren, erkennen.

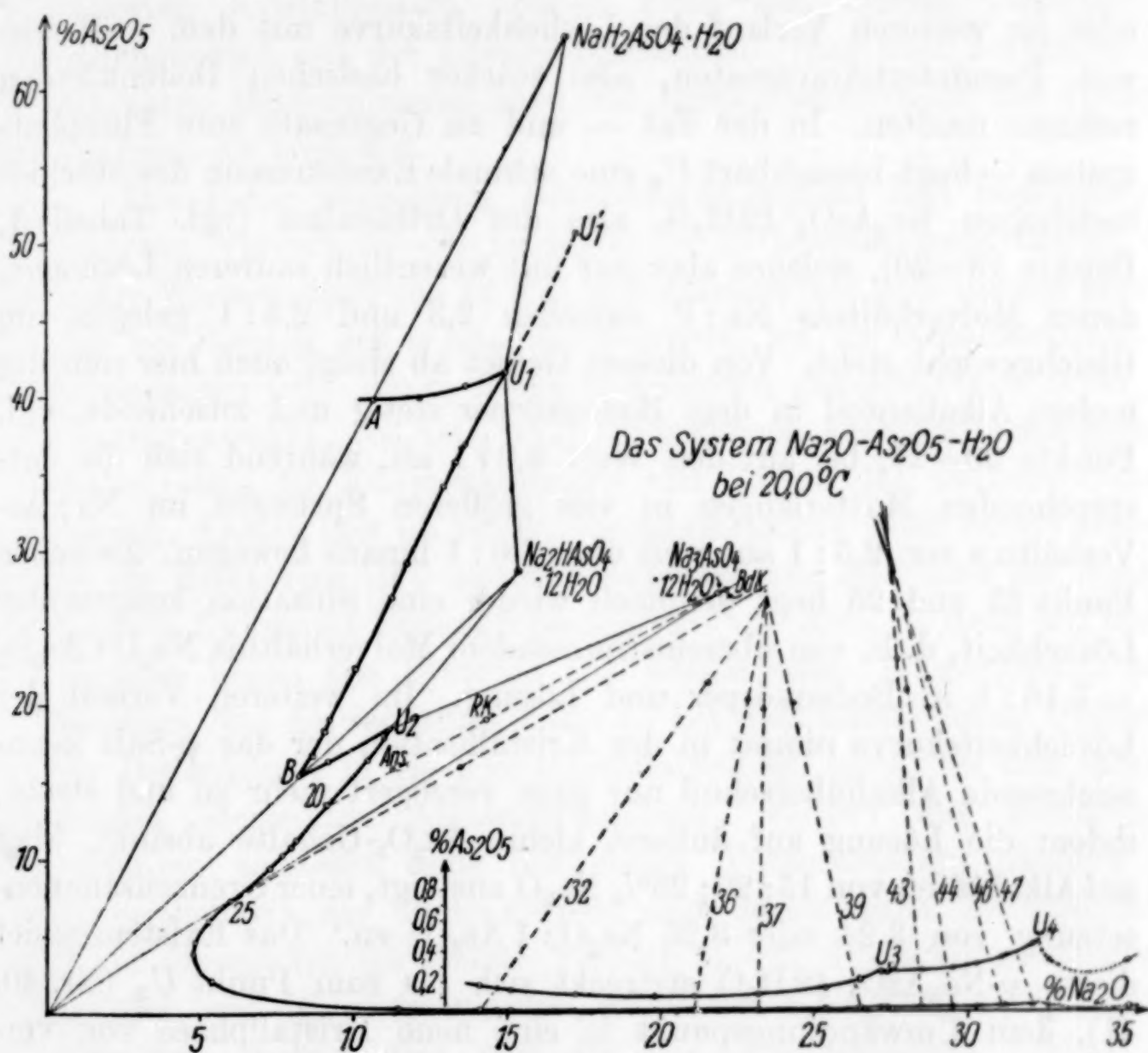


Abb. 1

Das Stabilitätsgebiet des Sekundär-12-Hydrates erstreckt sich unter Abfall der Löslichkeiten von U_1 über Punkt B (reine Na_2HAsO_4 -Lösung, Löslichkeitsminimum) bis U_2 , den Umwandlungspunkt Sekundär- \rightleftharpoons Tertiärsalz. Punkt U_1' , Versuch 5, fällt aus der Reihe heraus; er liegt auf dem rückläufig verlängerten, metastabilen Ast des Kurvenzuges, stellt wahrscheinlich sogar einen instabilen Umwandlungspunkt von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in eine zweite, übrigens auch in der Literatur¹⁾ erwähnte Primärsalz-Monohydrat-Modifikation

¹⁾ Vgl. GMELIN-Handbuch, 8. Aufl. Bd. Natrium, S. 946.

dar, die aber hier nicht weiter verfolgt worden ist. Das morphologische Bild des Bodenkörpers Versuch 5 deutet ebenfalls auf das Nebeneinander zweier verschiedener Kristallphasen hin.

Von Punkt U_2 an war nunmehr nach bisher herrschender Anschauung ein breiteres Existenzgebiet des Tertiärarsenat-12-Hydrates zu erwarten, während wir nach unseren Vorversuchen und besonders nach unseren Erfahrungen am Phosphatsystem anschließend an U_2 oder im weiteren Verlauf der Löslichkeitskurve mit dem Auftreten von Pseudotertiärarsenaten, also stärker basischen Bodenkörpern rechnen mußten. In der Tat — und im Gegensatz zum Phosphatsystem — liegt benachbart U_2 eine schmale Existenzzone des stöchiometrischen $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, also des Orthosalzes (vgl. Tabelle 1, Punkte 18—20), welches aber nur mit wesentlich saureren Lösungen, deren Molverhältnis $\text{Na}:\text{P}$ zwischen 2,3 und 2,5:1 gelegen, im Gleichgewicht steht. Von diesem Gebiet ab steigt auch hier nun der molare Alkalianteil in dem Bodenkörper stetig und zusehends, vgl. Punkte 20—27, bis auf den Wert 3,2:1 an, während sich die entsprechenden Mutterlaugen in viel größeren Sprüngen im $\text{Na}:\text{As}$ -Verhältnis von 2,5:1 aus weit über 3,0:1 hinaus bewegen. Zwischen Punkt 25 und 26 liegt demnach wieder eine Situation kongruenter Löslichkeit, d. h. von übereinstimmendem Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{As}_2\text{O}_5 = 3,16:1$ in Bodenkörper und Lösung. Im weiteren Verlauf der Löslichkeitskurve nimmt in der Kristallisation der das ψ -Salz kennzeichnende Alkaliüberschuß nur ganz verzögert mehr zu und strebt, indem die Lösung auf äußerst kleine As_2O_5 -Gehalte absinkt, aber auf Alkalitäten von 15; 20; 25% Na_2O ansteigt, einer Grenzzusammensetzung von 3,24 oder 3,25 $\text{Na}_2\text{O}:1 \text{As}_2\text{O}_5$ zu. Das Existenzgebiet dieses ψ - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erstreckt sich bis zum Punkt U_3 (Nr. 40, 41), dem Umwandlungspunkt in eine neue Kristallphase von verändertem morphologischen Charakter, auf den unten zurückzukommen ist.

Innerhalb des Feldes $U_2 - U_3$ (Punkte 15—41) ist damit in erster Linie der Verlauf der Löslichkeitsisotherme mit der unserem Analysenverfahren zu entnehmenden Genauigkeit sichergestellt. Schien auch anfänglich im Kurvengang in Gegend der Punkte 21/24 eine Unstetigkeit angedeutet zu sein, so erwies die Zwischenlegung vermehrter Einzelbestimmungen um so entscheidender den durchaus stetigen Verlauf der Löslichkeitskurve, und daraus folgt zwingend, daß die das Gebiet zwischen U_2 und U_3 beherrschenden Bodenkörper

eine kontinuierliche Reihe homogener fester Phasen von stetig sich verschiebender Zusammensetzung, d. h. zunehmendem Alkaligehalt, etwa Mischkristallphasen vergleichbar, bilden.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper war aus eingangs erörterten methodischen Gründen durch direkte Analyse nicht mit gleicher Sicherheit anzugeben wie die der korrespondierenden Lösungen; zumal die von Zufälligkeiten bedingten Wassergehalte der isolierten Kristallphasen können nicht den wahren Zustand im Gleichgewicht mit der Lösung bezeichnen. Hier aber vermögen die indirekten Bestimmungen nach der Restkörpermethode die direkten Analysen zu ergänzen.

Die Reihe homogener Bodenkörper beginnt laut Bodenkörperanalysen Versuch 18—20 eindeutig in Orthozusammensetzung; der wahre Wassergehalt von 12 Mol je Formelgewicht geht daraus hervor, daß im Bereich des o- Na_3 -Bodenkörpers, bis die Alkalizunahme in Erscheinung tritt, die in Frage kommenden geometrischen Örter im Diagrammpunkt „ $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ “ praktisch vollständig zusammenlaufen, etwa die Konjugationslinie von Versuch 20, festgelegt durch Lösung, Ansatz (der im Sinne SCHREINEMAKERS' auch nichts anderes als ein Restkörper ist!) und Restkörperanalyse, oder aber die Winkelteilende Nullpunkt-Bodenkörperanalyse (vgl. Abb. 1), denn auf dieser Geraden liegen alle Systeme von wechselndem Wassergehalt, aber gleichem Na : As-Verhältnis 3,00 : 1. Mit dem allmählichen Übergang der Bodenkörper in die Pseudobeschaffenheit, zumal bei den anfangs rascher steigenden Alkaliüberschüssen, verliert das Restkörperverfahren zunächst seine notwendige Voraussetzung, nämlich die Einheitlichkeit der Bodenkörper, und damit seine Zuständigkeit; daher divergieren im Gebiet Versuch 21—27 die Konjugationslinien deutlich von den erstgenannten, durch den o- $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Punkt gehenden, insbesondere von der das Orthoverhältnis 3,00 : 1 bezeichnenden Winkelteilenden, ohne aber unter sich einen einheitlichen Schnittpunkt liefern zu können (vgl. Konode Pt. 25, Abb. 1). In diesem Bereich geben aber, abgesehen wieder vom H_2O -Gehalt, die Analysen der abgedeckten Bodenkörper noch unbedenklich Aufschluß über deren Säure-Alkali-Verhältnis. Im stärker alkalischen Teil des Feldes aber, wo sich die Kristallphasen bereits stark der Grenz-Pseudozusammensetzung annähern, die Bodenkörperanalyse (unvollständiges Auswaschen der Reste hochalkalischer Mutterlauge beim Abdecken!) an Zuverlässigkeit einbüßt, gewinnen die Restkörperbestimmungen erneut an Bedeutung. Dort häufen sich die

Schnittpunkte der Konoden von 6 Versuchspunkten (32—34; 36, 37, 39) um einen wahrscheinlichsten Mittelwert mit den Koordinaten: 23,5% Na_2O , 26,8% As_2O_5 , 49,7% H_2O , entspr. 3,25 : 1 : 23,7 (11,85).

Damit ist einerseits der oben genannte Grenzwert im Na : As-Verhältnis bestätigt, andererseits — unter Vorbehalt! — wahrscheinlich gemacht, daß dem Überschuß an Na_2O ein äquivalenter Minderbetrag des Wassers gegen 12 Mol entspricht. Auf diesen wichtigen Zusammenhang wird später eingegangen.

Morphologisch stehen die Bodenkörper in vollem Einklang mit dem Zustandsdiagramm. In Punkt U_2 (Versuch 15—17) sind wohlunterscheidbar kompakte monokline $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle (die allerdings oberhalb 20° auf dem Objektträger über kurz oder lang inkongruent schmelzen, Übergang nach 7-Hydrat!) neben den typischen feinen Nadeln bzw. dünnen Säulen des Tertiärsalz-12-Hydrates vorhanden. Dieser Habitus der trigonal-rhomboedrischen, übrigens mit $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ isomorphen Kristalle bleibt dem Tertiärsalz von der Ortho- bis zur Grenz- ψ -Zusammensetzung, damit bis Pt. 39, ganz im Sinne homogener Mischphasen eigentümlich; vgl. hierzu Abb. 3.

Weiterhin lassen die Pulverdiagramme von o- und ψ - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zunehmender Alkaligehalte, schematische Darstellung Abb. 2: H_1 , H_{41} , H_{42} , H_2 , vgl. Tabelle 1, keinerlei merkliche Verschiedenheit erkennen; ein Hinweis, daß der kontinuierliche Einbau überschüssigen Alkalis bis zum Grenzbetrag im Orthosalzgitter keine wesentliche strukturelle Veränderung hervorruft, was für die Deutung des ψ -Salz-Phänomens von großer Wichtigkeit ist.

Auf Grund des 20° -Zustandsdiagramms vermag man nunmehr auch planmäßig und treffsicher Tertiärsalz-12-Hydrat mit jedem zwischen 0,00 Mol (-Ortho-) und 0,24 Mol (-Grenz- ψ -Zusammensetzung-) liegenden Alkaliüberschuß darzustellen.

Bei Bereitung des reinen Orthosalzes ist dessen verhältnismäßig enge Existenzzone zu berücksichtigen. Wir wählten einen auf der Konode unseres Versuches 18 liegenden, genau auf 15,2% Na_2O — 21,4% As_2O_5 — 63,4% H_2O bemessenen Ansatz, überließen ihn im Thermostaten bei 20° längere Zeit (8 Tage) der Gleichgewichtseinstellung und erhielten in zwei gesonderten Versuchen luftgetrocknete Präparate von der Zusammensetzung:

a)	22,16%	Na_2O	27,38%	As_2O_5	50,46%	H_2O
b)	22,17	—	27,36	—	50,47	—
Molverhältnis	3,005		: 1		: 23,54	(11,8)

Viel weiter gezogen sind die Darstellungsbedingungen des Pseudosalzes mit 0,2 und mehr Mol Überschußalkali. Man braucht, von $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Öllauge und Wasser ausgehend, im Ansatz nur das 1,5—2fache des zur Absättigung der 3. Stufe erforderlichen

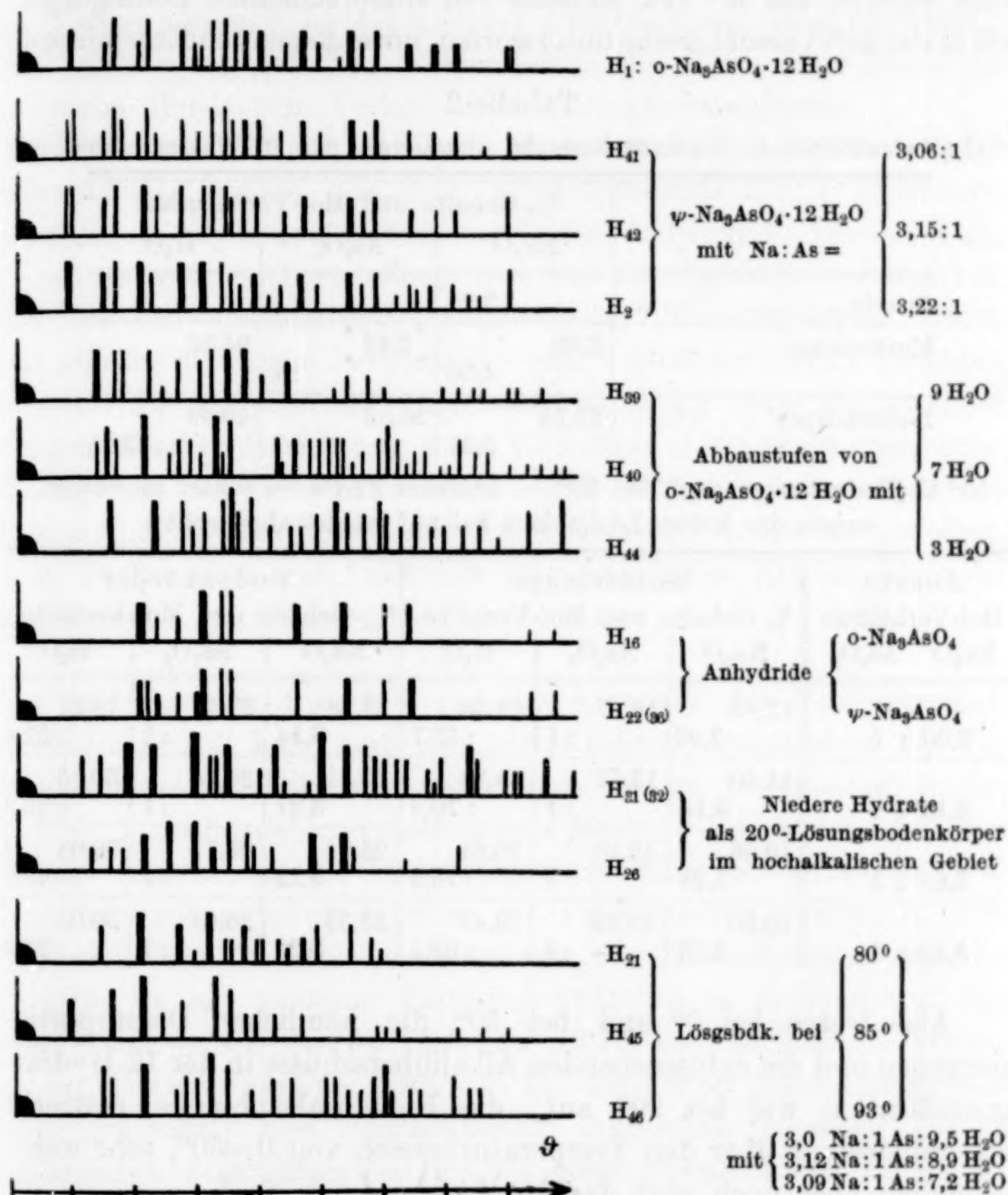


Abb. 2. Röntgendiagramme

Alkalis vorzusehen und gelangt in der Kristallisation unschwer bei Zimmertemperatur ohne genauere Temperatureinhaltung zu Molverhältnissen Na:As zwischen 3,20 und 3,22:1.

Beispiel: 23,25% Na_2O 26,80% As_2O_5 49,95% H_2O
 3,218 : 1 : 23,79

Weiterhin wurde geprüft, ob die Pseudosalzanomalie auch bei anderen Temperaturen als 20° wiederkehrt. Hierzu wurde einmal ein Ansatz, in der Wärme total gelöst, 8 Tage im Eiswasserbad unter häufigem Umschütteln der Kristallisation überlassen, andererseits wurden bei 50° vier Ansätze den entsprechenden Bedingungen wie in der 20°-Versuchsreihe unterworfen, unter folgenden Ergebnissen:

Tabelle 2

0° C (Bodenkörper in Eismantelnutsche abgesaugt, mit 0°-Wasser abgedeckt)

	%o-Gehalte und Mol-Verhältnisse		
	Na ₂ O	As ₂ O ₅	H ₂ O
Ansatz	3,25	: 1	
Mutterlauge	2,69 4,06	2,46 : 1	94,85
Bodenkörper	23,18 3,21	26,83 : 1	49,99 : 23,78

50° C (Bodenkörper auch bei 50° — heizbare Fritte — scharf abgesaugt, wegen der hohen Löslichkeit bei 50° nicht abgedeckt!)

Ansatz Mol-Verhältnis Na ₂ O As ₂ O ₅	Mutterlauge %o-Gehalte und Mol-Verhältn.			Bodenkörper %o-Gehalte und Mol-Verhältn.		
	Na ₂ O	As ₂ O ₅	H ₂ O	Na ₂ O	As ₂ O ₅	H ₂ O
3,00 : 1	13,45 2,96	16,87 : 1	69,68 : 52,7	23,28 3,14	27,51 : 1	49,21 : 22,8
3,15 : 1	11,50 3,14	13,57 : 1	74,93 : 70,5	23,11 3,21	26,74 : 1	50,15 : 23,9
3,25 : 1	10,96 3,28	12,40 : 1	76,64 : 78,9	23,21 3,22	26,71 : 1	50,08 : 23,9
3,40 : 1	10,30 3,73	10,23 : 1	79,47 : 99,1	23,33 3,24	26,64 : 1	50,03 : 23,9

Also treten bei 0° und bei 50° die nämlichen Disproportionierungen und die entsprechenden Alkaliüberschüsse in der 12-Hydratkristallisation wie bei 20° auf; die Pseudosalzanomalie erstreckt sich mindestens über den Temperaturbereich von 0—50°, sehr wahrscheinlich aber noch weit darüber hinaus.

Vergleicht man das Phosphat- und Arsenatsystem hinsichtlich der Alkali-Säure-Verhältnisse von ψ -Salz-Bodenkörper und zugehöriger Lösung, so ist bei gleicher molarer Lösungsbeschaffenheit der Alkaliüberschuß im Tertiärphosphat merklich größer als im Arsenat. Dort erreicht er nahezu schon das Verhältnis 3,2 : 1, noch ehe die Lösung auf 3,0 : 1 angelangt ist, während im Arsenatsystem

in Gegend der Lösungen um 3,0 Na : 1 As — man könnte vom Wendebereich der dritten Stufe der Neutralisationskurve sprechen! — erst der starke Alkalizuwachs von 3,06 : 1 auf 3,15 : 1 stattfindet. In welcher Art in beiden Systemen die Bodenkörperzusammensetzung vom Alkali-Säure-Verhältnis der Lösungen oder von deren p_H -Werten abhängt, bedarf weiterer Untersuchung; eine überschlägliche Auftragung der Na : As-Quotienten der Salze über denen der Lösungen ähnelt dem Verlauf einer Adsorptionsisotherme.

Weiterhin fällt auf, daß beim Phosphat die ψ -Salzreihe sich ans Sekundärsalz bereits mit dem Alkaliüberschuß 3,1 : 1 anschließt, während sie im Arsenatsystem mit Orthosalz beginnt. Dies wird aus soeben getroffener Feststellung und aus der Tatsache verständlich, daß dem Umwandlungspunkt Sekundär- \rightleftharpoons Tertiärphosphat bereits eine stärker alkalische Mutterlauge vom Verhältnis 2,67 : 1 zugehört, während die entsprechende Arsenatumwandlung unter der merklich weniger alkalischen Lösung vom Verhältnis 2,29 : 1 vor sich geht. Gelänge es, die Löslichkeitskurve des Tertiärphosphates über den Umwandlungspunkt hinaus auf ihrem metastabilen Ast zu verfolgen, dann dürfte auch das Orthosalz als metastabile Kristallisation zu fassen sein.

Vor weiterem Eingehen auf die Anomalie des Tertiärarsenat-12-Hydrates soll kurz noch das hochalkalische Randgebiet des Zustandsdiagramms diskutiert werden; es ist der Deutlichkeit halber in Abb. 1 nochmals in vergrößertem Maßstab eingezeichnet. Hier war die Abtrennung der Bodenkörper von ihren Mutterlaugen allerdings mit großen Schwierigkeiten und Fehlerquellen verbunden. Von vornherein verbot sich das Abdecken der Kristallmassen auf der Nutsche, da mit niederen Tertiärsalzhydraten zu rechnen war, die vom Waschwasser unweigerlich zu 12-Hydrat umgesetzt worden wären. Durch schärfstes Absaugen auf der Fritte, gegen Luftkohlen-säure geschützt, und anschließendes Abpressen zwischen ebenen unglasierten Steingutplatten mittels einer Spindelpresse waren die letzten Reste starkalkalischer, viskoser Mutterlauge auch nur unvollständig zu entfernen und ein CO_2 -Zutritt erst recht nicht zu vermeiden. Das zeigten beispielsweise innerhalb des zweifellos einer einheitlichen Kristallphase zugeordneten Kurvenstückes zwischen Punkt 42 und 47 die in besagter Weise isolierten Bodenkörper. Sie enthielten (gravimetrisch bestimmt) bereits 0,5—1,0% CO_2 entsprechend rund 1—2% Na_2CO_3 und überdies ganz unwahrscheinlich hohe und regellos

(zwischen 3,74 und 3,59 Na : 1 As) streuende relative molare Alkaligehalte, die, durch Mutterlaugenreste bedingt, entsprechend auch die molaren Wasseranteile verfälschen mußten.

Aber auch die indirekte Bodenkörperermittlung nach dem Restkörperv Verfahren lieferte keine ganz gesicherten Ergebnisse — vgl. unten —, so daß in diesem extremen Gebiet das Hauptgewicht auf die aus der Löslichkeitsisotherme zutage tretenden Übergangspunkte und Existenzgebiete neu auftretender Bodenkörper, sowie auf deren morphologische und röntgenographische Unterscheidung zu legen ist.

Punkt U_3 (Lösung mit 27,2% Na_2O ; 0,3% As_2O_5) ist der Umwandlungspunkt von $\psi\text{-Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in den nächstfolgenden Bodenkörper, dessen Existenzgebiet über Punkt 47 (Lösung mit 32,1% Na_2O ; 0,4% As_2O_5) hinaus bis Punkt U_4 reicht. Der Umwandlungsbodenkörper U_3 läßt in der Vergrößerung Abb. 4 ganz deutlich neben den stark doppelbrechenden $\psi\text{-Na}_3\text{-12-Hydrat}$ nadeln anders geartete Formen von geringerer Doppelbrechung, vorwiegend sechsseitig begrenzte, zum Teil kreuzweise aneinandergewachsene Kriställchen erkennen, vgl. Abb. 6. Diese neue Kristallphase allein, als Bodenkörper der Versuche 44 und 46 mit ihren charakteristischen Primärformen und Aggregationen ist in Abb. 5 u. 6 vergrößert abgebildet.

Daß dieser neue Bodenkörper aller Wahrscheinlichkeit nach ein niederes Hydrat des Tertiärarsenates darstellt, läßt sich — ähnlich wie im Phosphatsystem — durch einen einfachen Versuch auf dem Objektträger zeigen. Bringt man einen Tropfen Bodenkörperschlamm nach Auflegen eines Deckglases von dessen Rand her vorsichtig mit einem Tropfen Wasser zusammen, so lösen sich in der Verdünnungszone die ursprünglichen Kriställchen zusehends auf, und rings um sie schießen sehr bald Büschel von 12-Hydratnadeln nach allen Seiten an. Diese spontane Umwandlung der durch Verdünnung ihrer Mutterlauge metastabil gewordenen Phase in die nunmehr stabile wasserreichere ist in zwei Stadien in Abb. 7 u. 8 festgehalten. Sogar der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung von 12-Hydratnadeln durch Zusatz von Öllauge in die wasserärmere Form, läßt sich, wenn schon weniger rasch verlaufend, unter dem Mikroskop verfolgen.

Debyeaufnahmen an abgepreßten und getrockneten Bodenkörpern des Gebietes U_3 — U_4 lieferten keinerlei einheitliche, zum Teil sogar mit 12-Hydrat (nachträgliche Hydratation?) identische Gitterbilder. Nach unserer neuartigen, oben erwähnten Arbeitsweise (Aufnahme unmittelbar am mutterlauge-durchfeuchteten Salzschlamm) erhielten wir hingegen an drei verschiedenen Proben (Versuche 43, 44, 46) in sich übereinstimmende, gegen 12-Hydrat deutlich unterschiedene Diagramme, vgl. Abb. 2, H_{31} (32), womit die Einseitigkeit des Gebietes U_3 — U_4 weiterhin gesichert ist.



Abb. 3. $\psi\text{-Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

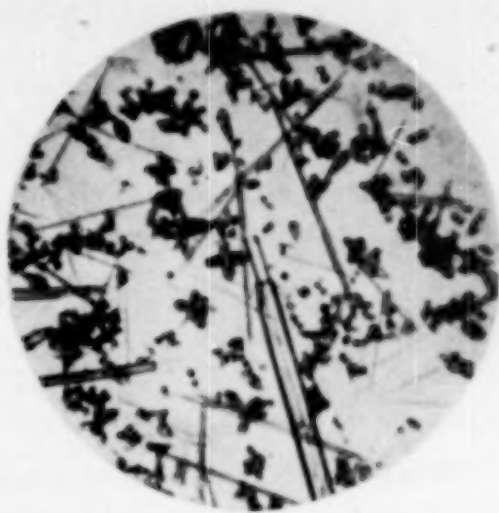


Abb. 4. Bodenkörper U_3 (Vers. 40)

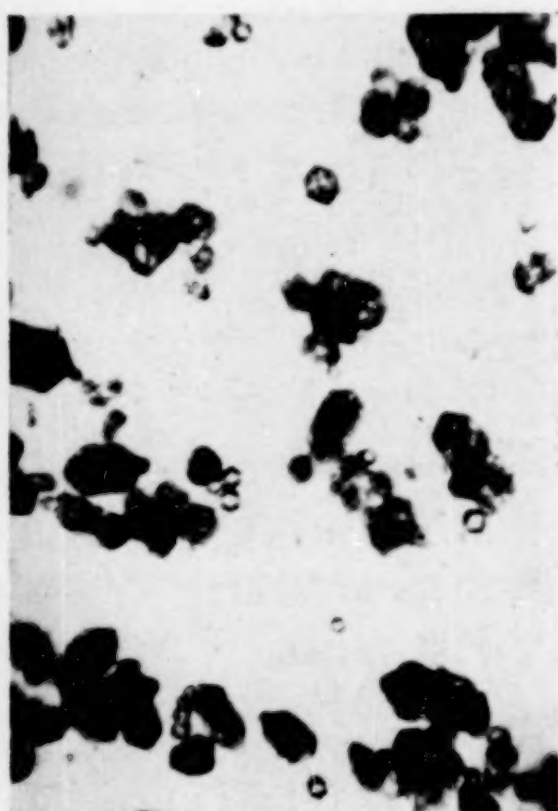


Abb. 5. Bodenkörper (Vers. 44)



Abb. 6. Bodenkörper (Vers. 46)



Abb. 7 Umwandlungsversuche

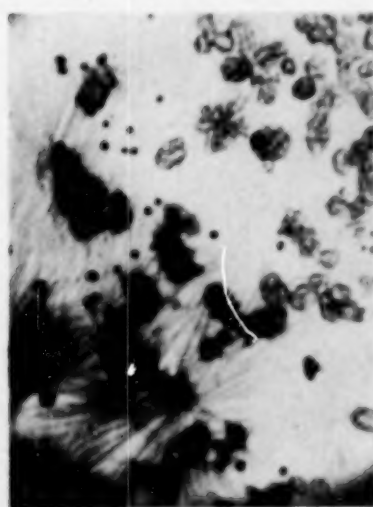


Abb. 8

Phot.: Dr. H. Schult

Die Konjugationslinien der Versuche 43, 44, 46, 47 lassen ihre Schnittpunkte etwa zwischen Punkten der Zusammensetzung: 3,51 Na : 1 As : 9,5 H₂O und 3,42 Na : 1 As : 9,1 H₂O streuen. So wenig bestimmt daraus der eigentliche Bodenkörper zu erkennen ist, so darf für ihn doch ein erhöhter Alkaliüberschuß und ein Wassergehalt zwischen 9 und 10 Mol angenommen werden.

Von Punkt U₄ ab beginnt unter extrem alkalischen Lösungen das von uns allerdings nur durch zwei Punkte angedeutete Bereich eines weiteren neuen Bodenkörpers, der sich morphologisch vom vorangehenden verhältnismäßig wenig, um so deutlicher aber im Röntgendiagramm, vgl. Abb. 2, Nr. H₂₆, unterscheidet. Mangels besserer Auskunft ist bei aller Unsicherheit der Analyse eines abgepreßten Bodenkörpers (Punkt 49) so viel zu entnehmen, daß der Alkaliüberschuß merklich zurückgegangen und der Wassergehalt ganz wesentlich gegenüber dem vorangehenden Bodenkörper abgesunken ist.

Zum Schluß sei bemerkt, daß sich die beiden letztbehandelten 20⁰-Bodenkörper strukturell nicht mit niederen Tertiärsalzhydraten, die als Lösungsbodenkörper bei höheren Temperaturen oder bei Abbau des 12-Hydrates gegen den Dampfraum auftreten (vgl. später), identifizieren lassen.

III. Das Entwässerungsverhalten von α - und ψ -Na₃As₄O₄ · 12 H₂O; niedere Hydrate des Trinatriumarsenats

1. Thermischer Abbau der 12Hydrate

a) Vorversuche

Wie nach unseren Erfahrungen auf dem Phosphatgebiet nicht anders zu erwarten, lassen sich Ortho-tertiärarsenat-hydrate durch einstündiges Glühen im Simon-Müller-Ofen bei 850⁰ vollständig entwässern; daher eignet sich hier auch diese einfache Glühprobe zur quantitativen Wasserbestimmung, wobei man zweckmäßig unter allmählicher Temperatursteigerung vortrocknet und den (bei 850⁰ noch ungeschmolzenen) Glührückstand, weil hygroskopisch, im P₂O₅-Exsikkator abkühlen läßt und in verschlossenem Wägegglas zurückwägt.

Beispiel: α -Na₃AsO₄ · 12 H₂O, laut Na₂O- und As₂O₅-Bestimmung: 50,45% H₂O.
Glühverlust 850⁰: 50,39%, 50,44% H₂O

Pseudo-tertiärarsenat-hydrate hingegen halten, wie schon eingangs hervorgehoben, bei mehrstündigem Glühen auf 850⁰ und selbst bei 1000⁰ noch merkliche Mengen Wasser zurück; ausgedehntere Glühbehandlung bei und oberhalb 1000⁰ läßt neben den Wasserresten bereits Alkali verdampfen.

Beispiel: Na₃AsO₄ · 12 H₂O (3,24 Na₂O : 1 As₂O₅ : 23,98 H₂O) mit 50,09% H₂O (indirekt bestimmt)

nach je 1-stündigem Erhitzen bei 850 ⁰ ,	sodann bei 1000 ⁰ ,	+ Sekundärsalz bei 1000 ⁰
Glühverlust in %:	48,76% ₀ 48,99% ₀	48,88% ₀ 49,00% ₀ 50,00% ₀ 50,07% ₀

Erst der nachträgliche Zusatz von Sekundärsalz bekannten und in Rechnung zu stellenden Wassergehaltes (1–2 g 7-Hydrat auf 1 g Tertiärsalzeinwaage) führt, wie vorstehende Zahlen zeigen, zur vollständigen Wasserabgabe, ebenso aber das Beimischen des Sekundärsalzes zum Tertiärsalz von vornherein, langsames Vortrocknen im Trockenschrank und nachheriges 1-stündiges Glühen bei 850°, wobei z. B. der dem Tertiärsalz zugehörige Anteil am Gesamtglühverlust zu 50,16% gefunden wurde. Praktisch wird man (wie in der Phosphatarbeit empfohlen) die gesonderte Wasserbestimmung am Sekundärsalz umgehen, indem man die ungefähre Sekundärsalzeinwaage bei 850° in Pyroarsenat, unter Vermeidung des Schmelzens, überführt und nun diese $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ -Auswaage mit der Tertiärsalzeinwaage innig vermengt, vortrocknet und bei 850° oder 1000° glüht bzw. erschmilzt.

Vorversuche zur isothermen Entwässerung von o- und ψ - $\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur im P_2O_5 -Exsikkator, ohne oder unter Vakuum; führten selbst bei monatelanger Expositionszeit zu keiner vollständigen Wasserabgabe. Verblieben beispielsweise im o-Salz nach etwa 150 Tagen noch etwa 0,5% der ursprünglichen 50,15% H_2O entsprechend 0,15 Mol, so enthielt das ψ -Salz (mit anfänglich 50,96% \sim 11,99 Mol H_2O) nach 275 Tagen über P_2O_5 davon noch 1,06% entsprechend 0,25 Mol H_2O .

Orientierende Entwässerungsversuche an o- Na_3 -Salz über Dampfdruckpuffern (z. B. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + Lösung) oder gelinden Trockenmitteln (anhydriertes CaCl_2) lieferten keinen eindeutigen Einblick in die niederen Hydratstufen des Tertiärsalzes.

Über diese ist bisher überhaupt erstaunlich wenig bekannt. Als einzige Angaben sind in der Literatur die von HALL¹⁾ aus dem Jahre 1897 verzeichnet. HALL hat einige Bodenkörper stark alkalischer Lösungen bei höheren Temperaturen zu isolieren versucht; aus seinen Analysendaten errechnen wir die Zusammensetzungen $\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O} = 3,19 : 1 : 20,4$ (bei 77°) und $3,02 : 1 : 8,76$ (bei 86°), die sich also einem 10- und einem 4-Hydrat anzunähern scheinen, aber der Darstellungsweise entsprechend, zweifellos mit großer Unsicherheit belastet sind. Genaue Auskunft über die niederen Hydratstufen war in erster Linie von der tensimetrischen Analyse des o- und ψ - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{-Hydrates}$ zu erwarten.

b) Abbauversuche im Tensieudiometer

Über unsere Apparatur (HÜTTIG'sches Tensieudiometer in teilweise veränderter Gestalt) und unsere Arbeitsweise ist bei früheren Gelegenheiten²⁾ berichtet worden; durch Ein- oder Abschalten verschieden großer Volumengefäße konnte der Reaktionsraum

¹⁾ J. A. HALL, Journ. chem. Soc. 51 (1897), 95, 97.

²⁾ Vgl. Abhandlung II dieser Reihe, I. c., daselbst S. 109 weitere Literaturhinweise.

Bemerkenswert ist an vorliegender Abbaukurve einmal der Verlauf der Valenzisobare nach W. BILTZ (vgl. Abb. 10): Während zwischen 12, 9 und 7 H_2O der gebrochene Kurvenzug konvex gegen die Temperaturachse verläuft, knickt er von 7 nach 3 H_2O stark nach der entgegengesetzten Seite aus; dies besagt, daß die letzten 3 Mol Wasser in anderer Sphäre gebunden sind als die übrigen. Mehrschalige Hydratgebilde sind in Systemen wie diesem nicht verwunderlich. Auch in wäßriger Lösung von Tertiärarsenat hat H. BRINTZINGER¹⁾ nach seiner Dialysenmethode mehrschalige Aquokomplexe des AsO_4 -Ions nachgewiesen, wobei sich natürlich diese gelösten Ionenhydrate nicht ohne weiteres mit unseren festen Na_3AsO_4 -Hydratphasen in Verbindung setzen lassen.

Weiter fällt auf, daß im System $\text{o-Na}_3\text{AsO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ganz andere Hydratstufen existieren als im $\text{o-Na}_3\text{PO}_4$ -System. Beiden Reihen gemeinsam sind — neben An-

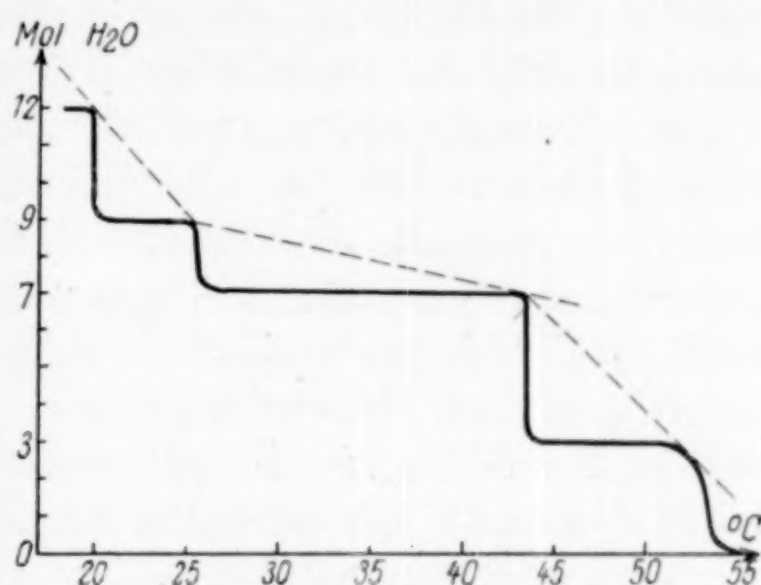


Abb. 10. Valenzisobaren des Abbaus von $\text{o-Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

hydrid — nur die isomorphen 12-Hydrate; an Ortho-tertiärphosphat haben wir kein 9-, 7- oder 3-Hydrat, dafür 8-, 6- und 0,5-Hydrat feststellen können. Daß sich die Analogie (und Isomorphie) auf die höchste Hydratstufe beschränkt, wird durch die Vorstellung verständlich, daß nur bei hoher Wasserbeladung die Hydrate beider Salze sich im Gitterbau angleichen und die individuellen Einflüsse von PO_4''' und AsO_4''' in den Hintergrund treten lassen.

Pseudo- $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Ausgangsprodukt: $\frac{23,25\% \text{ Na}_2\text{O}}{3,22} : \frac{26,80\% \text{ As}_2\text{O}_5}{1} : \frac{49,95\% \text{ H}_2\text{O}}{23,79 (11,90)}$

Die 10 mm-Isobare des Abbaus ist in Abb. 9 strichpunktiert eingezeichnet. Sie liefert, wie auf den ersten Blick zu sehen, sehr viel weniger eindeutige Auskünfte als die entsprechende Abbaukurve des Orthosalzes. Obschon wir in Anspruch nehmen, auch bei diesem Versuch mit aller erforderlichen Sorgfalt vorgegangen zu sein und die in den mittleren Stadien sehr trägen Druckeinstellungen mit

¹⁾ H. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1936), 28.

großer Geduld abgewartet und ihnen gemäß die Temperaturen variiert zu haben (— der ganze Versuch hat sich über Jahr und Tag erstreckt! —), so sind, wie bei allen solchen verzögerten Abbaureaktionen, doch unvermeidliche experimentelle Unzulänglichkeiten gar nicht von der Hand zu weisen. Weit darüber hinaus aber muß der wenig durchsichtige Kurvengang als Charakteristik des Abbau-systems selbst angesprochen werden. Als durchschrittene Hydratstufen geben sich durch Horizontalstrecken mit Sicherheit nur das 10-Hydrat und eine 3,5-Hydratstufe zu erkennen. Die letzte Teilreaktion, der Übergang von 3,5-Hydrat nach Anhydrid, ist sogar nach Maßgabe des Steilabfalles (10 mm bei etwa 56°) als typisch einfacher Prozeß zwischen zwei kristallinen Phasen und Wasserdampf gekennzeichnet. Daß die Vertikalstrecke nicht unmittelbar das wasserfreie Stadium anläuft, sondern bei etwa 0,25 Mol Restwasser horizontal ausbiegt und die 10 mm-Temperatur bei 0,17 Mol H_2O bereits 78° überschreitet (dieser Punkt ist in der Kurve nicht mehr verzeichnet!), ist nicht verwunderlich, wo doch unserer Erfahrung nach im Pseudosalz vom Überschußalkali ein entsprechender Wasserbetrag besonders fest gebunden wird. Für ein Halbhydrat findet sich auch hier kein Anzeichen. Die direkte Wasserbestimmung im Rückstand nach Abschluß des Versuches ergab einen Restgehalt von 0,20 Mol; in Anbetracht der hohen Hygroskopizität des ψ -Anhydrids also in erträglicher Übereinstimmung mit der Wasserbilanz des Abbaus! Das Röntgendiagramm dieses Endproduktes zeigt trotz Alkaliüberschuß und Wasserrest vollständige Übereinstimmung mit α - Na_3AsO_4 -Anhydrid, vgl. Abb. 2, H_{22} (36).

Weniger ausgeprägt — abgeflachter Kurventeil! — ist der erste Teilvorgang 12- \rightleftharpoons 10-Hydrat; noch viel ungeklärter bleibt das Zwischengebiet zwischen 10 und 3,5 Mol H_2O . Scharfe Unstetigkeiten — Vertikal- und Horizontalstrecken, hinweisend auf entstehende und verschwindende diskrete Kristallphasen — treten nicht hervor. Allenfalls, und nur unter Vorbehalt, lassen sich stärkere Richtungsänderungen in den Stadien 7,5 H_2O und 5,5 H_2O des Bodenkörpers erkennen; hier könnten aber erst Gitteraufnahmen entscheiden, ob diese genannten Situationen selbständige Hydratindividuen verkörpern.

Welche Ursachen diesen Kurvenverlauf im Zwischengebiet bewirken, läßt sich vorerst nicht beurteilen. Sofern Meßungenauigkeiten (unvollständig abgewartete Gleichgewichte) ausscheiden, könnten die arg verwaschenen Stufen auf weitgehender Bildung fester Lösungen von geringer Entmischungsneigung zwischen den an den Zersetzungsgleichgewichten beteiligten Verbindungen beruhen. Zu gewissem Grade erinnern sie auch an Abbaukurvengestalten von

Systemen, wo statt stöchiometrisch-chemischer Wasserbindung — oder diese überlagernd — andersgeartete, etwa kolloidchemische Bindungskräfte (kapillare, osmotische Bindung) obwalten; vgl. hierzu die grundlegenden Arbeiten von F. G. HÜTTIG¹⁾. Allerdings sollte man diese besonderen Verhältnisse am Hydrat-System eines mineralsauren Alkalisalzes von vornherein nicht erwarten.

Zu endgültiger Klarstellung der Abbaugleichgewichte im $\text{Na}_3\text{AsO}_4\text{--H}_2\text{O}$ -System wäre eine Wiederholung des zeitraubenden Versuches unter mehrfachen Probenentnahmen zur Röntgendiagnose unbedingt nötig. Bei allen Vorbehalten ist unseren vorläufigen Befunden immerhin zweifelsfrei zu entnehmen, daß Ortho- und Pseudo- $\text{Na}_3 \cdot 12\text{-Hydrat}$ ganz wesentlich verschiedene Abbauwege einschlagen, sowohl hinsichtlich der durchlaufenen Hydratstufen überhaupt (vgl. das vereinigte Kurvenbild Abb. 9!), als auch wahrscheinlich nach der besonderen Art des Zersetzungsverlaufes und nicht zuletzt nach den energetischen Merkmalen der einzelnen Teilvorgänge, denn als Maßstab der partiellen molaren Hydratationswärmen sind in unseren Versuchen die 10 mm-Temperaturen in Betracht zu ziehen. So ergibt sich, daß im Bereich hoher Hydratation (12—7 Mol H_2O) das für das ψ -Salz charakteristische Überschußalkali eine — verglichen mit Orthosalz — verfestigte Wasserbindung bewirkt; in der mittleren Zone zwischen 7 und 3 Mol H_2O sind die 10 mm-Temperaturen der Orthosalzfolge höher gelegen, während in der letzten Abbaustufe ($3 \rightleftharpoons 0$ bzw. $3,5 \rightleftharpoons 0$) das Pseudosystem durch die höhere molare Hydratationsenergie gekennzeichnet wird. Es ist, genau wie in den entsprechenden Natriumphosphatsystemen, bemerkenswert, welchen entscheidenden Einfluß der anscheinend geringfügige Alkaliüberschuß von maximal 0,25 Mol, der sich weder in der 12-Hydrat-, noch in der Anhydridstufe strukturell auswirkt, in mehrfacher Hinsicht auf die Entwässerungsfolge auszuüben vermag.

Interessant wären weitere Feststellungen, welchen Verlauf die Abbaukurve eines „mittleren“ Pseudosalzes etwa mit $\text{Na} : \text{As} = 3,10 : 1$ gegenüber Ortho- und Grenz pseudosalz einschlägt!

2. Lösungsbodenkörper bei höheren Temperaturen

Daß die in den heterogenen Gleichgewichten Bodenkörper-Dampfphase erkannten niederen Hydrate zum Teil wenigstens als Lösungsbodenkörper bei höheren Temperaturen wiederkehren, stand zu erwarten. Allerdings hatten uns die Erfahrungen auf dem

¹⁾ F. G. HÜTTIG und Mitarbeiter, Angew. Chemie 41 (1928), 1034; Koll.-Ztschr. 58 (1934), 44, insbesondere auch Z. Elektrochem. 32 (1926), 79.

Phosphatgebiet gelehrt, welche Schwierigkeiten jeglichen Bemühungen entgegenstehen, derartige Bodenkörper nach präparativer Arbeitsweise einwandfrei zu erfassen oder auf dem Wege der thermischen Analyse (Erhitzungs- und Abkühlungskurven) Einblick in die sich abspielenden Bodenkörperumwandlungen zu gewinnen. Auch hier waren den Schmelz- und Erstarrungskurven an α - und ψ - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ niemals deutliche Haltestrecken, entsprechend invarianten Punkten wie sonst bei Hydratübergängen im Zweikomponentensystem zu entnehmen, sondern lediglich schlecht reproduzierbare, teilweise nicht reversible verwaschene Richtungsänderungen, zum Beispiel am α - $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aufwärts zwischen 66° und 67° , abwärts zwischen 75° und 76° ; am ψ -Salz $\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3,20 : 1 : 11,9) ausgeprägter beim Anheizen zwischen 81° und $83,5^\circ$, bei der Abkühlung bei etwa 83° ; an einem ψ -Salz mit geringerem Alkaliüberschuß (3,07 : 1) in der Schmelzkurve eine deutliche Verhaltung zwischen 65° und 66° , in der Abkühlungskurve kaum eine sichtbare Verzögerung! Diese schwachen und wenig definierten thermischen Effekte lassen bereits vermuten, daß bei diesen inkongruenten Schmelz- und Erstarrungsprozessen die primären und dabei schon verzögerten Wasseraustauschvorgänge zwischen 2 Hydratstufen von noch trägeren Disproportionierungen im Säure-Alkali-Verhältnis begleitet bzw. verfolgt sind. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellten sich bei diesen thermischen Analysen noch gar keine endgültigen Gleichgewichtszustände ein; deshalb wird von der Wiedergabe dieser roh-orientierenden Kurven abgesehen.

Zu ähnlichen Schlüssen führten uns einige wenige Vorversuche zur Isolierung solcher wasserärmeren Umwandlungsprodukte unter Benutzung des in der vorangehenden Arbeit der Reihe (S. 113) beschriebenen Frittenapparates.

Einmal wurden ein α - und ein ψ -Salz im Frittengerät (wobei dieses in ein durchgerührtes Heizbad eingesenkt) niedergeschmolzen und bis 80° (α -Salz) bzw. 85° (ψ -Salz) weitererhitzt, um bald darauf die Mutterschmelzen von den neuen Bodenkörpern abzusaugen. Die nachträglich in der Wanne erstarrten Lösungen sowie die Kristallphasen, deren Wassergehalte dabei zufolge anhaftender und erstarrter Mutterlaugenreste unvermeidlich zu hoch ausfallen mußten, wurden analysiert:

		Na	As	H ₂ O
1. Orthosalz:	Ausgangsprodukt	3,02	: 1	: 12,0
	neuer Bodenkörper	3,02	: 1	: 9,45
	erstarrte Schmelze	3,02	: 1	
2. Pseudosalz:	Ausgangsprodukt	3,22	: 1	: 12,0
	neuer Bodenkörper	3,22	: 1	: 9,6
	erstarrte Schmelze	3,22	: 1	

Jeder der beiden Versuche läßt die Bildung niederer Hydrate erkennen, Versuch 2 (Pseudosalz) bei der baldfolgenden Isolierung des neuen Bodenkörpers aus dem Schmelzsystem aber noch keinerlei Verschiebung im ursprünglichen Alkali-Säure-Verhältnis.

Wurden hingegen Pseudosalze (leicht vorentwässert, um die anfallende Mutterlauge zugunsten der Ausbeute an niederem Hydrat zu vermindern) in gleicher Weise eingeschmolzen, die neuen Kristallphasen aber vor dem Absaugen 4 weitere Stunden bei 85° und bei 93° in Berührung mit ihren Schmelzlösungen belassen, so vollzog sich, wie folgende Zusammenstellung zeigt, eine merkliche Disproportionierung im Sinne verringerter Überschußalkalität in den Bodenkörpern:

		Na	As	H ₂ O
3. Pseudosalz:	Ausgangsprodukt	3,21	1	11,4
	85°, 4 Std. neuer Bodenkörper	3,12	1	8,9
	erstarrte Schmelze	3,28	1	
4. Pseudosalz:	Ausgangsprodukt	3,22	1	9,9
	93°, 4 Std. neuer Bodenkörper	3,09	1	7,2
	erstarrte Schmelze	3,34	1	

In den beiden letzten Versuchen geben die Bodenkörperanalysen natürlich entfernt nicht die wahre Zusammensetzung der Bodenkörper wieder; durch die unvermeidlich mangelhafte Abtrennung der Mutterlauge müssen vor allem die gefundenen molaren Alkalienteile über dem wahren Na:As-Verhältnis liegen. Jedoch scheint die Disproportionierung auch den wasserärmsten Bodenkörper von 93° noch nicht auf Orthozusammensetzung zu bringen.

Im Gitterbild stimmen die Produkte von Versuch 1 und 3 (vgl. Abb. 2; H₂₁ und H₄₅) angesichts abweichender Alkali-Säure-Verhältnisse nicht überein; Bodenkörper 4 (Abb. 2, H₄₆) erweist sich röntgenographisch identisch mit o-Na₃AsO₄·7H₂O als Abbaustufe des Tensimeterversuchs, vgl. Abb. 2, H₄₀.

Aus diesen wenigen Sondierungen darf jedenfalls entnommen werden, daß niedere Tertiärsalzhydrate bei höheren Temperaturen als stabile Lösungsbodenkörper existieren, daß o- und ψ -12-Hydrat beim Erhitzen unter Bildung niederer Hydrate inkongruent schmelzen, daß die ψ -Salze hierbei außerdem einen merklichen Rückgang ihres Überschußalkalis erfahren, wobei die Hydratumwandlung bereits verzögert und der Alkaliaustausch erst recht träge zu verlaufen scheint. Daher bleibt es unwahrscheinlich, daß in den vorbeschriebenen Testversuchen sich schon endgültige Gleichgewichtszustände ausbilden konnten.

Bündige Auskünfte über die wasserärmeren Bodenkörper in höheren Temperaturgebieten und ihre besondere Zusammensetzung in Abhängigkeit von der der Lösungen wären einzig und allein durch systematische Aufnahme vollständiger Zustandsdiagramme des ternären Systems, ähnlich wie von uns für 20° durchgeführt, bei ansteigenden Temperaturen von 60° aufwärts — also durch Aufstellung des dreidimensionalen Zustandsmodells — zu erbringen; von

derartigen umfänglichen, zeitraubenden und ohnedies experimentell nicht ganz einfachen Untersuchungen mußten wir schon aus äußeren Gründen absehen.

IV. Zur Deutung der Pseudosalz-Anomalie an Trinatrium-phosphat- und -arsenat-12-hydrat

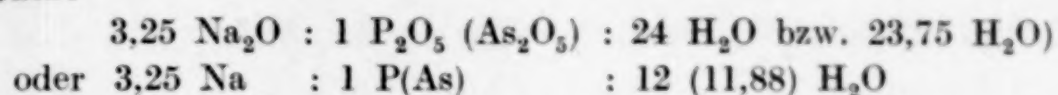
Wie gezeigt, tritt am Trinatriumarsenat-12-Hydrat die nämliche Anomalie überschüssigen Alkalis und überdies bis zum gleichen Grenzgehalt zutage, wie wir sie zuvor am Phosphat-12-Hydrat erkannt haben, nur mit einem bemerkenswerten Unterschied: im Phosphatsystem beginnt (nach Beobachtungen bei 20°) die von uns allgemein als „Pseudosalze“ bezeichnete Reihe homogener Bodenkörper variabler Zersetzung, an Sekundärsalz grenzend, bereits mit einem Na : P-Verhältnis 3,1 : 1; das stöchiometrische Ortho- $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ konnte überhaupt nur mittelbar durch Anwässern wasserärmerer Orthosalz-Bodenkörper höherer Temperatur aus dem Dampf-raum erhalten werden. Beim Arsenatsystem aber schließt sich an das Sekundärsalzgebiet eine allerdings schmale Zone des Ortho-tertiärsalz-12-Hydrates an, das bald, ohne scharfe Begrenzung, in die Pseudosalzreihe von 0,0—0,25 Mol Alkaliüberschuß übergeht.

Wichtig ist zum Verständnis der Anomalie die Tatsache, daß mit dem überschüssigen Alkali zugleich ein entsprechender Wasserbetrag festgehalten wird und ersteres daher irgendwie im engeren Verband als NaOH gebunden gelten muß, — und weiterhin, daß sehr wahrscheinlich, wenn auch nicht endgültig bewiesen, mit dem Alkaliüberschuß von 0,25 Mol ein Minderbetrag an Wasser Hand in Hand geht, so daß den echten Orthosalzen $\text{Na}_3\text{P(As)O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ die Pseudosalze in der Grenzzusammensetzung 3,25 Na : 1 P(As) : 11,87 H_2O gegenüber zu stellen wären.

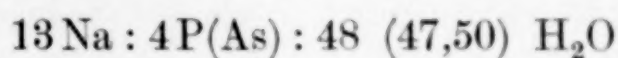
Alle Erklärungsversuche dürfen sich nicht allein auf diese Grenzgebilde beziehen; sie sind keine selbständigen Phasen, allseitig diskontinuierlich gegen benachbarte andere abgegrenzt, sondern Endglieder von Reihen homogener Mischphasen kontinuierlich wechselnder Zusammensetzung, innerhalb deren sich keine strukturelle Differenzierung bemerkbar macht.

Selbstverständlich können mit dem im phasentheoretischen Sinne gebrauchten Begriff der Mischphasen keine Mischkristalle im eigentlichen Sinne, etwa zwischen o-Tertiärsalz und Natriumhydroxyd gemeint sein, denn diesen gedachten Komponenten fehlen sämtliche zu einer Mischkristallbildung erforderlichen gemeinsamen Voraussetzungen — hinsichtlich Bautypus, Gitterstruktur, Ionenradien usw.

Versucht man die empirische Grenzzusammensetzung der Pseudo- Na_3 -Salze



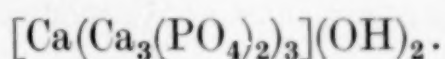
stöchiometrisch im Sinne der klassischen Chemie zu erklären und auf ein ganzzahliges rationelles Molverhältnis auszudrücken, so ist mit solcher Formulierung:



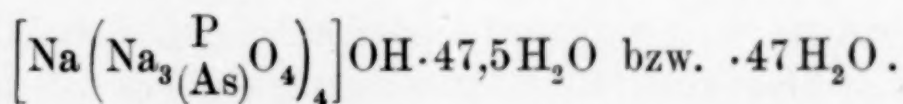
kaum viel gewonnen. Sie liefert unverhältnismäßig hohe Einheiten als Bausteine und Verhältniszahlen, die weder Beziehungen zu irgendwelchen in den Systemen $\text{P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ oder $\text{As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ festgestellten Hydratindividuen, noch zu irgendwelchen bekannten Salztypen der Phosphor-, Arsen- oder einer anderen Sauerstoffsäure der 5. Gruppe erkennen lassen.

So existieren beispielsweise nach Untersuchungen von A. SIMON und E. THALER¹⁾ von As_2O_5 lediglich drei definierte Hydrate, und zwar mit $7\text{H}_2\text{O}$, $4\text{H}_2\text{O}$ und $5/3\text{H}_2\text{O}$ auf $1\text{As}_2\text{O}_5$, jedenfalls keine dem Pseudo- Na_3 -Salz zugrunde liegende höherbasische Arsensäure!

Wir suchten weiterhin nach Beziehungen zu dem heute im Vordergrund des Interesses stehenden Typus eines basischen Calciumphosphates, des Hydroxylapatits²⁾ von der rationellen Zusammensetzung $3,33 \text{ CaO} : 1 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,33 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $10\text{Ca} : 6\text{P} : 1\text{H}_2\text{O}$ und der auf A. WERNER zurückgehenden Komplexkonstitution



In Anlehnung hieran könnte man wohl unsere Pseudo- Na_3 -Salze als Komplexverbindungen folgender Art formulieren:



Eine solche Fassung bleibt aber in mehrfacher Hinsicht unbefriedigend und unwahrscheinlich: Na-Ion als Kern eines vierzähligen Komplexes mit $4\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{Na}_3\text{AsO}_4)$ als Liganden, dazu die hohe Zahl Wassermolekeln! Und selbst wenn man diese gewichtigen Bedenken zurückstellen wollte, ließe eine solche starre, auf

¹⁾ A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. u. allg. Chem. **161** (1927), 143.

²⁾ Ein dem Hydroxylapatit analoges basisches Calciumarsenat ist übrigens schon durch TARTAR, WOOD u. HINER, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1924), 809 und G. W. PEARCE u. L. B. NORTON, Journ. Am. chem. Soc. **58** (1936), 1104 erkannt worden.

die Grenzpsedosalze zugeschnittene Komplexformel weder die weitgehende Strukturübereinstimmung zwischen Ortho- und Pseudotertiärsalz verständlich werden — ein $\text{o-Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dürfte denn doch von anderem und einfacherem Bautypus sein als eine Komplexverbindung vorstehender Art! —, noch den kontinuierlichen Übergang zu den alkaliärmeren Pseudosalzstadien und (vgl. Arsenat!) bis zum Orthosalz-12-Hydrat. Dies Moment spricht vor allem gegen eine apatitanaloge Formulierung; auch sonst liegen am Hydroxylapatit die Verhältnisse wesentlich anders als hier: neben ihm besteht kein echtes wasserhaltiges Ca-Tertiärphosphat und noch weniger eine kontinuierliche Übergangsreihe zwischen beiden; vielmehr grenzt Hydroxylapatit in seinem Existenzgebiet direkt an sekundäres Ca-Phosphat an.

Gerade die Tatsache, daß die Grenzpsedosalze nicht sprunghaft als neue Phase aus einer benachbarten anderen hervorgehen, sondern nur praktische Endglieder einer Kristallphasenreihe variabler Zusammensetzung darstellen, spricht gegen deren stöchiometrische Natur. Man hat daher nach einer statistischen Deutung zu suchen, die nicht allein dem einen bestimmten Grenzverhältnis $\text{Na} : \text{P(As)}$ gerecht wird, sondern zugleich alle zwischen diesem und der Orthoform gelegenen Situationen umfaßt.

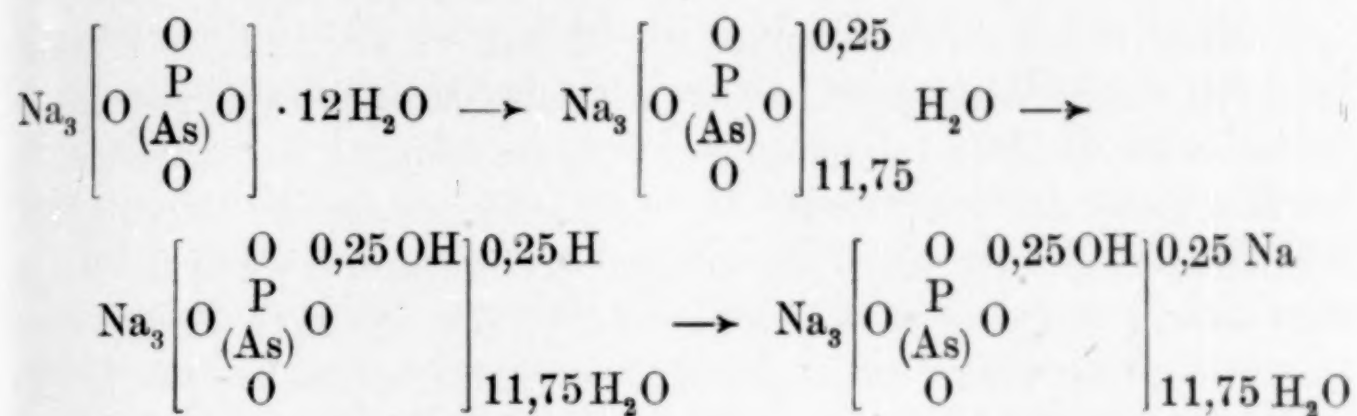
Wir stellten als Arbeitshypothese auf, daß im formelgerechten Tertiärsalz-12-Hydrat ein kleiner Teil des Kristallwassers durch NaOH vertreten werden kann oder, anders gesehen, daß ein geringer Teil Wasserstoff des Kristallwassers saurer Funktion fähig ist und durch Na salzbildend ersetzt zu werden vermag.

Prinzipiell ist eine solche Erscheinung nicht unbekannt, wir denken an die Alkalisalze sogenannter „amphoterer“ Metallhydroxyde, die nach R. SCHOLDER's¹⁾ Untersuchungen zustande kommen auf dem Wege über eine Wassieranlagerung an das primäre schwerlösliche Metallhydroxyd, Bildung einer Aquoverbindung, Polarisierung der H_2O -Molekeln, Abspaltung des H-Ions und damit Übergang der Aquoverbindung in eine Hydroxosäure, die mit Alkaliion dann entsprechende Hydroxosalze liefert. Gleichviel, ob die SCHOLDER'sche Auffassung allgemein für sämtliche bekannten Systeme Metallhydroxyd-Alkali zuständig ist, so hat sie doch eine wichtige Stütze in der Tatsache, daß sich sehr viele der wasserhaltigen Metallhydroxyd-Alkalisalze nicht ohne tiefgreifende Zerstörung vollständig entwässern lassen. Und dies Merkmal trifft auch auf unsere Pseudo-

¹⁾ R. SCHOLDER, Angew. Chem. 46 (1933), 509.

salze zu: die letzten, in molarer Größenordnung des Überschußalkalis liegenden Wasseranteile sind nur durch sehr hohes Glühen, oberhalb 1000°, und dann nur unter gleichzeitiger Verflüchtigung dieses Alkaliüberschusses — also unter Vernichtung des Pseudosalzcharakters! — auszutreiben.

Und so könnte man sich im Pseudosalz-12Hydrat 0,25 Mol H₂O über die Aquoverbindung und die Hydroxosäure in deren Natriumsalz übergeführt denken im Sinne:



und ganz entsprechend alle alkaliärmeren Zwischenstadien bis zum Orthosalz! Demnach wären die Grenz- ψ -Na₃·12H₂O-Salze zu formulieren als Na₃P(As)O₄·0,25 NaOH·11,75 H₂O statt in brutto 3,25 Na₂O·P₂O₅(As₂O₅)·23,75 H₂O!

Gegen eine solche spezielle Auslegung der Pseudosalzanomalie sprechen aber doch etliche gewichtige Gesichtspunkte. Einmal ist der in Betracht gezogene kleine Minderbetrag an Wasser — man bedenke 0,125 Mol von 12 Mol H₂O! — noch nicht ganz sichergestellt; die Präparate zeigen je nach Art ihrer Erfassung Schwankungen im Wassergehalt. Die Restkörpermethode erscheint, zumal bei so hohem Gesamtwassergehalt, zur bündigen Entscheidung nicht hinreichend genau, und die in der vorangegangenen Abhandlung für das Phosphat angekündigten exakten Feststellungen auf Grund von Dampfdruckmessungen an gesättigter Lösung und fester Phase sind noch nicht abgeschlossen. Noch immer könnte dem Überschuß von 0,25 Na ein solcher von 0,125 H₂O über 12 Mol hinaus entsprechen! Weiterhin fällt es schwer, dem im PO₄''' oder AsO₄'''' viel harmonischer abgesättigten Zentralatom eine ähnliche Funktion zuzuschreiben, wie den zweifellos weniger komplexgesättigten zwei- (bzw. drei-)wertigen Metallatomen der SCHOLDER'schen Verbindungen. Und endlich: dort walten, im Gegensatz zu unseren ψ -Tertiärsalzen, einfache stöchiometrische Verhältnisse! Die zwischen beiden Verbindungsklassen gezogene Analogie macht schon kaum die innerhalb

eines Molbruchteils Mehralkali variierende Zusammensetzung der Pseudosalze verständlich und erklärt noch weniger, warum maximal nur 0,25 Mol Alkali die vorbezeichnete Reaktion einzugehen vermögen.

Deshalb halten wir es für angezeigt, auf eine solche speziellere Hypothese doch zu verzichten und unsere „nicht-stöchiometrische“ Vorstellung von der Pseudosalzkonstitution viel allgemeiner zu fassen im folgenden Sinne:

Die Gitter der Tertiärsalz-12-Hydrate sind, räumlich-statistisch besehen, allenfalls unter begrenzten Verlagerungen, imstande, maximal 0,25 Mol HOH durch NaOH zu besetzen, oder aber — falls sich künftig dieser Austausch nicht bestätigt, sondern das Mehralkali von 0,25 Mol NaOH als zu 12 Mol H_2O hinzutretend erkannt wird — maximal diese 0,25 NaOH ohne tiefergreifende Gefügeänderung einzubauen. Der quantitative Nachweis, ob eine und welche untergeordnete Veränderung im Orthosalzgitter mit dieser Substitution bzw. mit diesem Einbau einhergeht, und weiter, daß aus räumlichen Gründen dem Alkalizuwachs mit 0,25 Mol eine obere Grenze gesetzt ist, bleibt der exakten Strukturanalyse an den o- und ψ -Tertiärsalz-12-Hydraten vorbehalten.

Diese denkbar vereinfachte und von speziellen Hypothesen freie Beschreibung der durch uns beobachteten Tatsachen scheint wohl nicht von vornherein ganz ungewohnt und abwegig zu sein. Wir wissen heute, daß unsere klassischen stöchiometrischen Verbindungen von konstanten und multiplen Proportionen zwar die allerhäufigsten Grenzfälle darstellen, daß es neben ihnen aber auch „unstöchiometrische“ Verbindungen gibt, die, innerhalb gewisser Grenzen variabler Zusammensetzung streuend, durchaus alle sonstigen Merkmale eines chemischen Individuums tragen. Um so auffallender (und zu weiterem Studium auffordernd) ist die Tatsache, daß unsere Grenz- ψ - Na_3 -12-Hydrate gegenüber den entsprechenden Orthoformen — trotz engsten genetischen Zusammenhangs und praktischer Strukturübereinstimmung! — allein durch den geringfügigen Alkalimehrgehalt bei ihren Abbaureaktionen gegen den Dampfraum ein wesentlich anderes, selbständiges Verhalten an den Tag legen!

V. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Das Zustandsdiagramm des Systems $Na_2O-As_2O_5-H_2O$ wurde bei 20° vom Primärarsenatpunkt bis ins hochalkalische Randgebiet

unter Feststellung der im Gleichgewicht befindlichen Lösungen und Bodenkörper aufgenommen. Die Existenzgebiete der einheitlichen und kongruent-löslichen Kristallarten $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ werden durch die Umwandlungspunkte Primär- \rightleftharpoons Sekundär- und Sekundär- \rightleftharpoons Tertiärarsenat abgegrenzt. An das Sekundärsalz schließt sich zunächst mit einer schmalen Existenzzone und im Gleichgewicht mit relativ säurereicheren Lösungen ($\text{Na} : \text{As}$ etwa 2,3—2,5 : 1) das von uns als Orthotertiärsalz bezeichnete normale $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ an; dieser Orthosalzbodenkörper geht ohne irgendwelche Unstetigkeit in der Löslichkeitskurve allmählich unter zunehmendem relativem Alkalianteil in eine Reihe homogener Kristallphasen variabler Zusammensetzung, sogenannter Pseudotertiärsalze über, wobei das Molverhältnis $\text{Na} : \text{As}$ rascher auf den Wert 3,20 : 1 anwächst und dann immer verzögerter und asymptotisch einem Grenzwert 3,25 : 1 zustrebt. Die Glieder dieser Reihe zwischen Ortho- und Grenzpseudozusammensetzung unterscheiden sich praktisch weder morphologisch noch röntgenographisch voneinander. $\psi\text{-Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erstreckt sein Existenzbereich bis zu ziemlich alkalischen (etwa 27% Na_2O !), an Arsensäure stark verarmten Mutterlaugen, wo sich dann mit steigender Alkalität der Lösungen das Gebiet eines alkali-reicheren niederen Hydrates und von 32% Na_2O -haltigen Laugen ab das weitere eines noch wasserärmeren Bodenkörpers anschließt. Die früher von uns im Phosphatsystem festgestellte Anomalie des Pseudotertiärsalz-12-Hydrates wiederholt sich also bei Na-Arsenat und erstreckt sich auch hier über ein weites Temperaturbereich zwischen 0° über 50° hinaus. Auf Grund des 20°-Zustandsdiagramms lassen sich $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Hydrat von jedem zwischen Ortho- und Grenzpseudozusammensetzung liegenden $\text{Na}_2\text{O} : \text{As}_2\text{O}_5$ -Verhältnis darstellen.

2. Während sich $\text{o-Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ thermisch ohne weiteres vollständig entwässern läßt, hält Pseudo- Na_3 -Salz selbst in der Glühhitze noch Wasserbeträge in molarer Größenordnung des Überschußalkalis zurück, die sich nur oberhalb 1000°, und dann nur unter gleichzeitiger Alkaliverflüchtigung, entfernen lassen. Direkte Wasserbestimmungen an ψ -Salzen an Hand des Glühverlustes können daher nur unter alkalibindendem Zusatz (Sekundär- oder Pyroarsenat) vorgenommen werden.

Beim tensimetrischen (isobaren) Abbau verhalten sich Ortho- und Pseudo- $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ trotz ihrer engen genetischen und strukturellen Verwandtschaft merklich abweichend. Während o-Salz über die wohlausgeprägten und auch röntgenographisch charakteri-

sierten Stufen mit 9-, 7- und $3\text{H}_2\text{O}$ in Anhydrid übergeht, weist die Isobare des Pseudosalzes eindeutig nur auf das Durchlaufen einer 10- und 3,5-Hydratstufe hin; ob die im Zwischenbereich bei etwa $7,5\text{H}_2\text{O}$ und $5,5\text{H}_2\text{O}$ weniger deutlich auftretenden Richtungsänderungen im Kurvenverlauf definierten Hydratindividuen entsprechen, bedarf künftiger Aufklärung. Der noch etwa $0,15\text{ Mol H}_2\text{O}$ enthaltende Abbaurückstand des Pseudosalzes stimmt im Gitterbild mit anhydrischem Ortho- Na_3AsO_4 überein. Die Abbaufolgen von Ortho- und Pseudosalz unterscheiden sich sowohl nach Art der durchschrittenen Hydratstufen wie auch nach den energetischen Merkmalen (isobare Temperaturen als Maßgrößen der molaren Hydratationswärmen!) der stattfindenden Teilvorgänge.

3. Orientierende Versuche zeigten, daß die $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{-Hydrate}$ bei Erhitzung inkongruent unter Ausbildung wasserärmerer Bodenkörper schmelzen, und daß sich bei Pseudosalz an die primäre Hydratumwandlung eine stark verzögerte Verschiebung im $\text{Na}:\text{As}$ -Verhältnis, nämlich ein Rückgang im Alkaliüberschuß der Kristallphase anschließt. Ein bei 93° entstandenes Produkt mit rund $7\text{ Mol H}_2\text{O}$ und weniger als $3,1\text{ Na}_2\text{O}$ auf $1\text{ As}_2\text{O}_5$ stimmt im Gitterbild weitgehend mit dem im Tensimeterabbau aus Ortho- $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erhaltenen 7-Hydrat überein. Die verwickelten Bodenkörper-Lösung-Gleichgewichte höherer Temperaturen können erst durch vollständige Aufnahme des Zustandsdiagramms im ternären System von 60° aufwärts erschöpfend klargestellt werden.

4. Die zuvor am Trinatriumphosphat- und nunmehr am Tertiärarsenat-12-Hydrat erkannte „Pseudosalzanomalie“ wurde in verschiedener Richtung konstitutiv zu deuten versucht. Eine starre stöchiometrische Komplexformulierung der Grenz- ψ -Zusammensetzung — d. h. derjenigen mit maximalem Alkaliüberschuß von $0,25\text{ Mol}$ —, etwa in Anlehnung an einen bekannten Typ eines basischen Calciumphosphates, ist angesichts der dabei zu fordernden Bindungsverhältnisse wenig wahrscheinlich und vermag weder den stetigen Übergang von Grenz- ψ -Salz über die alkaliärmeren Phasen zum Orthosalz, noch die weitgehende Strukturverwandtschaft beider Endglieder in jeder Reihe verständlich zu machen. Vielmehr verdient eine unstöchiometrische, räumlich-statistische Auslegung den Vorzug, wonach die Ortho- Na_3 -Salz-12-Hydrat-Gitter nach Maßgabe der Raumerfüllung je nach der Alkalität der Mutterlaugen imstande sind, in ihrem Verbande, allenfalls unter beschränkten Verlagerungen,

maximal 0,25 Mol HOH durch NaOH zu ersetzen oder über ihre 12 Mol Wasser hinaus maximal 0,25 Mol NaOH zusätzlich einzubauen.

Für alle großzügige, dem einen von uns (H.) gewährte Förderung und Unterstützung danken wir verbindlichst dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Professor Dr. A. SIMON, der Jahrhundertstiftung an der Technischen Hochschule Dresden sowie der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des Chemischen Unterrichts.

Der Gesellschaft von Förderern und Freunden der Technischen Hochschule Dresden sind wir wieder für die Bewilligung apparativer Hilfsmittel zu angelegentlichem Danke verpflichtet.

Dresden, Technische Hochschule, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie, April 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1937.

Über die Selenide der seltenen Erden

VON WILHELM KLEMM und ALFRED KOCZY

Mit 2 Abbildungen im Text

Während man über die wasserhaltigen Verbindungen der seltenen Erden recht gut unterrichtet ist, sind unsere Kenntnisse über die wasserfreien Verbindungen noch recht dürftig. Bei den Halogeniden¹⁾ sind zwar die meisten Verbindungen hergestellt und man kennt auch schon einige Regelmäßigkeiten über den Verlauf der Schmelzpunkte und Molekularvolumina. Jedoch fehlen Daten über Gitteraufbau, Bildungswärmen, Feinheiten des magnetischen Verhaltens und anderes.

Noch viel beschränkter sind unsere Kenntnisse über die Chalkogenide. Zwar sind hier die Oxyde²⁾ schon recht gut erforscht. Bei den Sulfiden³⁾ dagegen ist man über die präparative Darstellung, einige allgemeine Erfahrungen über Modifikationen, Farbe und rohe magnetische Messungen noch nicht hinausgekommen. Selenide und Telluride sind überhaupt noch nicht dargestellt worden; in der Literatur finden sich nur vereinzelte Angaben über offenbar unreine Präparate von Cer- bzw. Lanthanselenid⁴⁾.

Die vorliegende Untersuchung stellt den ersten Teil einer Arbeitsreihe dar, die das Ziel hat, diese Lücke auszufüllen. Für die Durchführung sind besonders folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Bei den 3-wertigen Ionen der seltenen Erden liegt bekanntlich eine Reihe vor, in der sich bei sonst ähnlichen Kraftfeldwirkungen eine Feinheit der Größenabstufung zeigt, wie man sie im periodischen System sonst nicht kennt. Es ist also zu untersuchen, wie

¹⁾ Vgl. z. B. G. JANTSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 49; 201 (1932), 207; 212 (1933), 65.

²⁾ Vgl. z. B. V. M. GOLDSCHMIDT, Osloer Akademieber. 1 (1925), 5 u. 7.

³⁾ W. KLEMM, K. MEISEL u. H. U. v. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 123; PICON u. COGNÉ, Compt. rend. 193 (1931), 653.

⁴⁾ H. MOISSAN, Compt. rend. 123 (1896), 148; Bull. Soc. chim. 3 (1896), 15, 1294 (aus LaC_2 und Se-Dampf); A. HIRSCH, Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 20 (1911), 97.

sich diese nahezu kontinuierliche Änderung der Ionengröße auf verschiedene Eigenschaften auswirkt, so z. B. auf den Gitterbau und das Molekularvolumen.

2. Das magnetische Verhalten der Ionen der seltenen Erden in Verbindungen entspricht in großen Zügen dem, was man theoretisch für Ionen am absoluten Nullpunkt zu erwarten hat. Jedoch zeigen sich im einzelnen deutliche Einflüsse der Kristallfelder. Es soll daher geprüft werden, wie sich diese verändern, wenn man einmal die Ladung der Partner variiert (Übergang von den Halogeniden zu den Chalkogeniden) und wenn man ferner bei gleichbleibender Ladung die Größe des Partners ändert (Übergang von den Oxyden zu den Telluriden).

3. Beim Lanthan und Cer findet man neben den Sulfiden der 3-wertigen Stufe auch Polysulfide der Formel La_2S_4 . Die folgenden Erden mit kleinerem Ionenvolumen bilden, soweit bisher bekannt, derartige Polysulfide nicht mehr. Es ist zu erwarten, daß Polyselenide und Polytelluride auch bei einigen anderen Elementen der Lanthaniden auftreten. Dabei ist insbesondere zu prüfen, ob Selen und Tellur über die Formel Me_2X_4 hinaus aufgenommen werden können.

4. Bei den seltenen Erden zeigen einige Elemente in eindeutigen Zusammenhang mit dem Atombau das Bestreben, Verbindungen mit nicht 3-wertigen Ionen zu bilden. So findet man beim Cer und weniger ausgeprägt beim Praseodym und Terbium 4-wertige Verbindungen, beim Europium, Ytterbium und Samarium auch 2-wertige Verbindungen, deren Beständigkeit in der angegebenen Reihenfolge abnimmt¹⁾. 2-wertige Verbindungen wurden bisher nur bei den Halogeniden beobachtet, jedoch noch nicht bei den Chalkogeniden. Nach anderen Erfahrungen war zu erwarten, daß sie hier am ehesten bei den Telluriden und Seleniden zu finden sind.

Die vorliegende Untersuchung bringt als ersten Beitrag zur Lösung dieser Probleme Angaben über die präparative Darstellung einer Reihe von Sesquiseleniden sowie über das Auftreten von Polyseleniden. Von den dargestellten Präparaten werden, abgesehen von der analytischen Untersuchung, die Farbe, die Röntgendiagramme, die Dichten und das magnetische Verhalten beschrieben.

I. Präparatives

a) Ausgangsmaterial. Über die zur Verfügung stehenden Erden vergleiche man die Angaben bei W. KLEMM und H. BOMMER²⁾.

¹⁾ Vgl. dazu z. B. G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 216 (1933), 80.

²⁾ W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 231 (1937), 138.

Außer den dort angegebenen Präparaten wurden noch die folgenden benutzt:

1. Er_2O_3 mit einem Gehalt von 0,37 Atom-% Y und 0,42 Atom-% Tm, das kürzlich O. HÖNIGSCHMID zur Atomgewichtsbestimmung gedient hat.

2. Sc_2O_3 , das ebenfalls früher von HÖNIGSCHMID zur Atomgewichtsbestimmung benutzt worden ist.

3. Ein nicht ganz reines Y_2O_3 von der Auer-Gesellschaft. Nach dem magnetischen Verhalten dürfte es 1—1,5% andere Yttererden enthalten.

b) Allgemeines über die Herstellung der Selenide. Die Herstellung der Selenide und Telluride des Lanthans und Cers kann, wie wir uns überzeugt haben, durch Synthese aus den Elementen in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhren erfolgen. Es gelingt bei diesen Elementen so auch ohne Schwierigkeiten, Polyselenide der Formel Me_2Se_4 herzustellen. Da jedoch die Metalle der meisten seltenen Erden noch gar nicht in kompakter Form dargestellt sind, wurden andere Darstellungsmöglichkeiten gesucht. In allen Fällen ging man so vor, daß man gasförmigen Selenwasserstoff auf eine geeignete Verbindung (Oxyd oder Chlorid) des betreffenden Erdmetalles bei hohen Temperaturen einwirken ließ. Praktisch führte man dies so durch, daß ein Schiffchen mit der betreffenden Erdverbindung in einem Quarzrohr in einem elektrischen Ofen auf die geeignete Temperatur erhitzt wurde. Vor diesem Schiffchen standen mehrere Schiffchen mit Selen, die mit Bunsenbrennern so hoch erhitzt wurden, daß das Selen langsam verdampfte. Über das ganze wurde dann sorgfältig gereinigter Wasserstoff geleitet¹⁾.

c) Die Ergebnisse. Die Oxyde von Lanthan, Cer und Praseodym setzten sich bei einer etwa 5stündigen Behandlung mit Selenwasserstoff, wobei die Temperatur allmählich von 600° auf 1000° gesteigert wurde, quantitativ zu Polyseleniden der Formel La_2Se_4 usw. um.

Neodymoxyd lieferte bei der ersten Behandlung ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Nd}_2\text{Se}_{3,5}$. Durch längeres Nachbehandeln bei etwa 800° ließ sich der Selengehalt zwar erhöhen; er erreichte aber nicht ganz den für das Tetraselenid berechneten Wert.

Beim Samarium ließ sich eine vollständige Umsetzung des Oxyds nur durch eine sehr langdauernde Behandlung erreichen.

¹⁾ Einzelheiten über die verwendete Apparatur, bei der selbstverständlich Schlauchteile vermieden wurden, findet man in dem Manuskriptexemplar der Dissertation von A. KOCZY, Danzig 1936.

Anzeichen für die Bildung eines Polyselenids ergaben sich hier nicht. Beim Dysprosium schließlich setzte sich das Oxyd nur ganz unvollständig um. Infolgedessen ging man bei den Elementen Dysprosium, Erbium, Ytterbium, Yttrium und Scandium vom Chlorid aus, das man im Chlor-Chlorschwefelstrom in wasserfreier, pulvriger Form herstellte. Auch bei den Chloriden verlief die Umsetzung mit Selenwasserstoff in den meisten Fällen unvollständig. Nachbehandeln mit Selenwasserstoff führte aber auch hier in allen Fällen zu brauchbaren Präparaten.

Aus den Polyseleniden von La, Ce, Pr und Nd erhielt man die Selenide der 3-wertigen Stufe am bequemsten durch 30—60 Minuten langes Erhitzen im Hochvakuum bei 600—800°. Dabei muß sich das Präparat in einem Porzellan- oder Korundschiffchen befinden, da sich mit Quarz Erdoxyd und SiSe_2 bildet.

d) Analyse. Die Analysen wurden so durchgeführt, daß man das Selenid in einem Schiffchen, das sich in einem Quarzrohr befand, im Chlorstrom aufschloß. Dabei erhitze man zunächst mit kleiner Flamme und steigerte gegen Ende der Reaktion bis zur Rotglut. Das Selenchlorid wurde in zwei Peligotröhren in 2 n-HCl-Lösung aufgefangen. Der Rückstand im Schiffchen, der manchmal noch etwas selenhaltig war, wurde mit etwa 20 cm³ konzentrierter HNO_3 gelöst. Die so behandelte Lösung wurde mit dem Inhalt der Peligotröhren vereinigt und in üblicher Weise erst das Selen und im Filtrat nach dem Verdampfen des größten Teiles der Säure das Erdmetall als Oxalat bestimmt. Eine Übersicht über die Analysenergebnisse gibt Tabelle 1.

Tabelle 1
Analysenergebnisse

Präparat	Hergestellt aus	Metall	Selen	Metall	Selen
		ber. in %		gef. in %	
La_2Se_4 . . .	Oxyd	46,80	53,20	47,3	52,8
Ce_2Se_4 . . .	Dioxyd	47,00	53,00	47,0	53,1
Pr_2Se_4 . . .	Oxyd	47,16	52,84	48,0	52,1
La_2Se_3 . . .	Oxyd	54,00	46,00	54,0	45,8
La_2Se_3 . . .	Chlorid	54,00	46,00	54,0	45,7
Ce_2Se_3 . . .	Dioxyd	54,20	45,80	54,4	45,1
Pr_2Se_3 . . .	Oxyd	54,34	45,66	54,4	45,4
Nd_2Se_3 . . .	Oxyd	54,94	45,08	55,2	44,6
Sm_2Se_3 . . .	Oxyd	55,94	44,06	55,9	44,0
Dy_2Se_3 . . .	Chlorid	57,84	42,16	58,0	41,6
Er_2Se_3 . . .	Chlorid	58,60	41,40	58,8	41,7
Yb_2Se_3 . . .	Chlorid	59,37	40,63	59,5	40,6
Y_2Se_3 . . .	Chlorid	42,88	57,12	43,2	56,7
Sc_2Se_3 . . .	Chlorid	27,58	72,42	27,1	72,9

II. Eigenschaften der Selenide

a) Verhalten gegen Wasser und Säuren. Die Präparate sind sowohl in kaltem als auch in siedendem Wasser praktisch unlöslich; mit verdünnten Säuren entwickeln sie stürmisch Selenwasserstoff. Konzentrierte Salpetersäure reagiert sehr heftig. Dabei beobachtet man am Anfang Abscheidung von Selen, das dann weiter oxydiert wird. Ein Teil des Selens entweicht jedoch als Selenwasserstoff.

An feuchter Luft findet man nach einigen Tagen Anzeichen von Zersetzung.

b) Modifikationen. Um festzustellen, wieviel verschiedene Gittertypen auftreten, wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit Cu-Strahlung (35 kV, 10 m-Amp., Kameradurchmesser 57,3 mm) bei einer durchschnittlichen Belichtungszeit von 3 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 zusammengestellt. Dabei sind die schwächsten Linien der zum Teil sehr linienreichen Diagramme nicht mit eingezeichnet, um das Bild nicht unnötig zu verwirren.

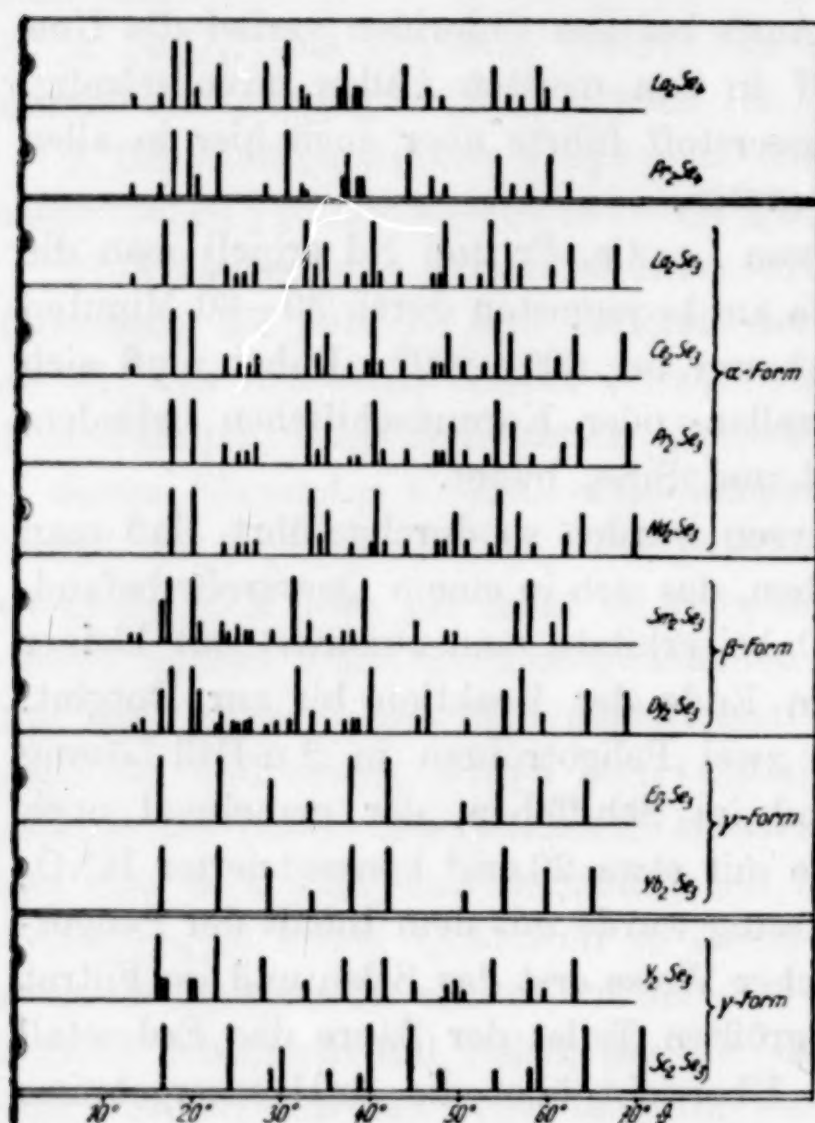


Abb. 1

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der Selenide

Aus den Aufnahmen ergibt sich, daß die Gitter von La_2Se_4 und Pr_2Se_4 (Ce_2Se_4 wurde nicht untersucht) offenbar die gleichen sind. Bei den Seleniden der 3-wertigen Stufe treten anscheinend 3 verschiedene Gittertypen auf, die wir in folgenden mit α , β und γ bezeichnen wollen: In der α -Form kristallisieren La_2Se_3 , Ce_2Se_3 , Pr_2Se_3 und Nd_2Se_3 , in der β -Form Sm_2Se_3 und Dy_2Se_3 , in der γ -Form Er_2Se_3 , Yb_2Se_3 sowie Y_2Se_3 ¹⁾ und Sc_2Se_3 .

¹⁾ Das untersuchte Präparat enthielt vermutlich einen geringen Gehalt an der β -Form (vgl. Abb. 1), worauf wir erst nach Abschluß der Untersuchung aufmerksam wurden.

Beim Er_2Se_3 erhielt man bei der Darstellung zunächst ein Gemisch von der β - und γ -Form. Durch einstündiges Tempern des Präparates, das in einem Korundtiegelchen bei 1000° im Hochvakuum vorgenommen wurde, ging alles in die γ -Form über.

Wir wollen an dieser Stelle davon absehen, allgemeine Betrachtungen über das Auftreten verschiedener Modifikationen bei den Oxyden, Sulfiden, Seleniden und Halogeniden anzustellen und uns dies für später vorbehalten.

c) Farben. Die Farben der von uns dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Sehr einfach liegen die Verhältnisse bei den Polyseleniden, die durchweg grauschwarz sind.

Tabelle 2
Farbe der Sesquiselenide

La	} α -Form	{	ziegelrot
Ce			blauschwarz
Pr			karminrot
Nd			violettschwarz
Sm	} β -Form	{	grauschwarz
Dy			blauschwarz
Er ¹⁾			braunschwarz
Er	} γ -Form	{	ockergelb
Yb			violettschwarz
Y	} γ -Form	{	grauschwarz
Sc			rötlich violett

Auffällig verwickelt liegen die Verhältnisse dagegen bei den Seleniden der 3-wertigen Stufe. Bei den in der α -Form kristallisierenden Verbindungen ist es der Erwartung gemäß, daß La_2Se_3 wesentlich heller gefärbt ist als Ce_2Se_3 und Nd_2Se_3 . Dagegen überrascht die karminrote Farbe von Pr_2Se_3 . Die Selenide der β -Form sind alle dunkel gefärbt. Besonders eigenartig liegen die Verhältnisse bei den Seleniden der γ -Form. Hier ist das Selenid des Erbiums, das stark gefärbte Ionen bildet, ockergelb, also von heller Farbe, während die Selenide der Elemente, die farblose Ionen der 3-wertigen Stufe bilden (Yb_2Se_3 , Y_2Se_3 und Sc_2Se_3), violett bis schwarz sind. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann vorläufig nicht gegeben werden.

d) Dichten und Molekularvolumina. Die gemessenen Dichten und die daraus berechneten Molvolumina sind in Tabelle 3 und Abb. 2 (S. 90 u. 91) zusammengestellt. Von den Dichtebestimmungen können diejenigen Werte ohne weiteres als vertrauenswürdig angesehen werden, die aus „Oxydpräparaten“ gewonnen sind, da beim Übergang vom Oxyd zum Selenid eine Gitteraufweitung erfolgt. Dagegen

¹⁾ Im Gemisch mit der γ -Form.

ist es bei den „Chlorid-Präparaten“ möglich, daß Pseudovolumina auftreten, da das Chlorid weiträumiger ist als das Selenid. Wir haben uns in der Tat beim La_2Se_3 überzeugen können, daß ein „Chlorid“-Präparat um 3% weiträumiger war als das „Oxyd“-Präparat¹⁾. Infolgedessen sind die von uns für Dy_2Se_3 , Y_2Se_3 und Sc_2Se_3 gemessenen Molräume vielleicht etwas zu hoch. Die Werte für Er_2Se_3 und Yb_2Se_3 werden von diesen Bedenken kaum betroffen, da diese Präparate vor der Messung bei 1000° getempert waren²⁾.

Tabelle 3
Dichten und Molekularvolumina

Präparat	Dichte	MV _t	MV ₀	Se ²⁻ -volumen ber.
La_2Se_4	6,32	93,9	93,0	
Ce_2Se_4	6,53	91,4	90,5	—
Pr_2Se_4	6,64	89,8	88,9	
La_2Se_3	6,19	83,1	82,3	22,1
$\text{La}_2\text{Se}_3^{3)}$	6,02	85,5	—	—
Ce_2Se_3	6,34	81,5	80,7	21,7
Pr_2Se_3	6,48	80,0	79,2	21,3
Nd_2Se_3	6,67	78,8	78,0	21,1
Sm_2Se_3	7,10	75,7	74,9	20,4
$\text{Dy}_2\text{Se}_3^{3)}$	≥ 7,72	≤ 72,8	≤ 72,1	20,0
$\text{Er}_2\text{Se}_3^{3)}$	6,96	82,1	81,3	23,6
$\text{Yb}_2\text{Se}_3^{3)}$	7,33	79,6	78,8	22,8
$\text{Y}_2\text{Se}_3^{3,4)}$	≥ 5,13	≤ 80,8	≤ 80,0	22,7
$\text{Sc}_2\text{Se}_3^{3)}$	≥ 4,52	≤ 72,3	71,6	22,5

Mittel: 21,8

Tabelle 3 enthält außer den für Zimmertemperatur bestimmten Molräumen die Nullpunktsvolumina. Dabei ist gegenüber Zimmertemperatur eine Volumverminderung von 1% in Rechnung gesetzt. Rechnet man aus diesen Nullpunktsräumen im Sinne der BILTZschen Volumchemie das Nullpunktsvolumen für das Se^{2-} -Ion aus, so erhält man als Mittel aus den nur wenig schwankenden Werten 21,8 cm³. Dieser Wert paßt ausgezeichnet zu dem von W. BILTZ und W. KLEMM⁵⁾ aus anderen Verbindungen abgeleiteten Wert gegenüber einem 3-wertigen Partner.

¹⁾ Leider erfolgte diese Feststellung erst in einem verhältnismäßig späten Stadium der Untersuchung, so daß die schon früher gemessenen Präparate nicht mehr nachbehandelt werden konnten.

²⁾ Dieses Tempern war übrigens beim Yb_2Se_3 ohne merklichen Einfluß auf die Dichte.

³⁾ Aus dem Chlorid hergestellt.

⁴⁾ γ -Form, aber nicht ganz frei von β -Form, vgl. S. 88.

⁵⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 240.

Berechnet man subtraktiv aus den Molräumen des Poly- und des Sesquiselenids das Volumen des in den Polyseleniden vorhandenen Se-Atoms, so erhält man folgende Werte:

La_2Se_4 $10,7 \text{ cm}^3$; Ce_2Se_4 $9,8 \text{ cm}^3$; Pr_2Se_4 $9,7 \text{ cm}^3$, im Mittel also $10,1 \text{ cm}^3$. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als dem Nullpunktvolumen des Selens ($15,8$ bzw. $17,2 \text{ cm}^3$) entspricht. Diese Volumverminderung war nach dem Verhalten anderer homogener Komplexe zu erwarten¹⁾. Sie entspricht ferner sehr gut dem früheren Befund²⁾, daß die Aufweitung von Sesquisulfid zum Polysulfid ungefähr 9 cm^3 beträgt, gegenüber einem Nullpunktvolumen des elementaren Schwefels von $15,0 \text{ cm}^3$.

In Abb. 2 ist der Verlauf der Molekularvolumina graphisch dargestellt. Es ergibt sich, daß sich der Übergang der α - zur β -Form

nicht nennenswert ausprägt. Dagegen bedeutet der Übergang der β - zur γ -Form eine schroffe Volumänderung.

Vergleicht man die experimentelle Volumkurve mit der nach W. BILTZ

additiv berechneten, so

ergibt sich das in ähnlichen Fällen oft gefundene Bild: tritt kein Modifikationswechsel auf, so verlaufen die experimentellen Kurven steiler als die berechneten. Wird schließlich die Abweichung von der berechneten Kurve sehr groß [Er_2Se_3], so tritt ein Gitterwechsel ein, der zu einer Abweichung im entgegengesetzten Sinne führt. An diesen Sprungstellen findet sich oft Polymorphie.

e) Magnetische Eigenschaften. Wie in der Einleitung bereits hervorgehoben wurde, wollten wir prüfen, ob sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der Gitterenergie und dem magnetischen Verhalten auffinden läßt. Die Gitterfelder wirken sich bekanntlich dahin aus, daß an Stelle des CURIE'schen Gesetzes $\chi \cdot T = C$ bei

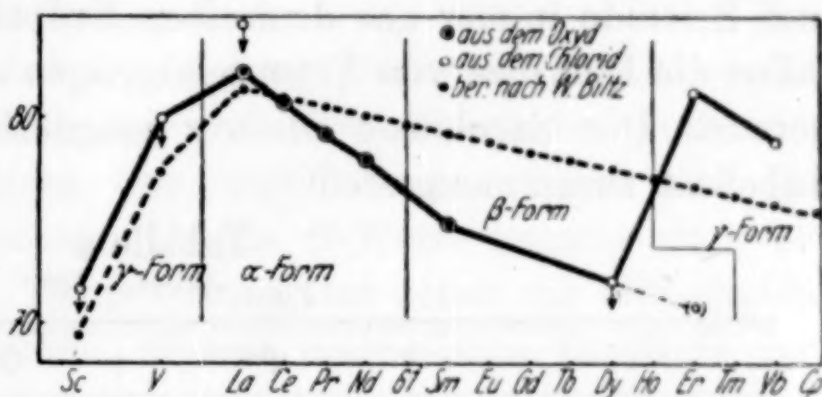


Abb. 2. Molvolumina der Sesquiselenide

¹⁾ Vgl. dazu W. BILTZ, W. KLEMM u. K. MEISEL in W. BILTZ: Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 328.

²⁾ W. KLEMM, K. MEISEL u. H. U. v. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 123.

³⁾ Die Dichte der β -Form von Er_2Se_3 konnte nicht genau ermittelt werden, da wir diese Modifikation nicht in reiner Form erhalten haben. Wir konnten jedoch feststellen, daß die Dichte eines Er_2Se_3 -Präparates, das sich röntgenographisch als ein Gemisch der beiden Modifikationen erwies, um etwa 6% größer war als die der reinen γ -Form.

nicht zu tiefen Temperaturen das Weiss'sche Gesetz $\chi (T - \Theta) = C$ tritt. Dabei kann man in erster Näherung die Größe des Θ -Wertes als ein Maß für die Gittereinflüsse ansehen. Diese Wirkungen des Gitters hängen von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, so z. B. der Stärke der Gitterfelder, ihrer Symmetrie, von den Termzuständen des den Paramagnetismus bewirkenden Ions und anderem. Es schien uns wichtig festzustellen, ob man vielleicht einen dieser Einflüsse herauschälen kann. Unsere Prüfung erstreckt sich vor allem auf die Stärke der elektrostatischen Gitterfelder. Bei sonst gleichen Einflüssen müssen diese bei den Oxyden wesentlich stärker sein als bei den Seleniden, da ja die Gitterabstände bei den letzteren größer sind. Wir haben deshalb die Oxyde und Selenide bei 90°, 195° und 290° gemessen. Dadurch, daß die zu den Messungen benutzten Oxyde und Selenide immer aus demselben Erdpräparat hergestellt wurden, fallen die Einflüsse von Verunreinigungen an anderen seltenen Erden heraus. Die Ergebnisse unserer magnetischen Messungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt¹⁾.

Tabelle 4
 $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werte $\cdot 10^6$

	T°	Oxyd	Selenid
Ce	90	—	5 980
	195	—	3 530
	293	—	2 515
Pr	90	10 050	12 800
	195	6 120	6 580
	293	4 410	4 550
Nd	90	12 100	13 000
	195	6 440	7 000
	293	4 600	4 900
Sm	90	1 310	1 425
	195	1 140	1 145
	293	1 070	1 000
Dy	90	120 500	126 700
	195	62 000	63 100
	293	43 200	43 250
Er	90	114 400	121 700
	195	56 200	57 900
	293	38 000	38 600
Yb	90	16 250	18 300
	195	9 080	10 900
	293	6 730	7 890

¹⁾ Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, daß jeweils nur ein Präparat gemessen ist, da es uns nur auf eine erste Übersicht ankam. Exaktere Untersuchungen verlangen sowieso, daß man von Einkristallen, nicht von Pulvern ausgeht.

Rechnet man nach den Formeln $\chi \cdot (T - \Theta) = C$ bzw. $\mu = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Mol.}} (T - \Theta)}$ die Θ -Werte und die Momente μ aus, so erhält man die Werte der Tabelle 5. Aus dieser läßt sich folgendes entnehmen:

Tabelle 5

	Θ -Wert		$\mu_{\text{gef.}} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{Mol.}} \cdot (T - \Theta)}$		$\mu_{\text{theoret.}}$
	Oxyd	Selenid	Oxyd	Selenid	
Ce	—	— 57°	—	2,6 ₇	2,56
Pr	— 69°	— 22°	3,5 ₉	3,4 ₀	3,62
Nd	— 37°	— 33°	3,5 ₀	3,5 ₀	3,68
Dy	— 24°	— 16°	10,5	10,4	10,6
Er	— 11°	— 5°	9,6 ₅	9,6 ₆	9,6
Yb	— 53°	— 63°	4,3 ₄	4,7 ₅	4,5

1. Die experimentellen μ -Werte stimmen, wie zu erwarten, mit den theoretisch berechneten befriedigend überein. Dies zeigt, daß überall 3-wertige Ionen vorhanden sind.

2. Die Θ -Werte sind bei den Anfangsgliedern groß, sie werden bei den Mittelgliedern klein¹⁾ und sind beim Yb wieder groß.

3. Die Θ -Werte besitzen durchweg für das Oxyd und das Selenid das gleiche Vorzeichen. Da die Θ -Werte negativ sind, bedeutet dies, daß bei tiefen Temperaturen, bei denen die Gitterkräfte sich besonders stark auswirken, niedere magnetische Zustände vorhanden sind als bei hohen.

4. Die Θ -Werte sind bei den Oxyden und Seleniden von ähnlicher Größe. Im allgemeinen sind sie bei den Seleniden etwas kleiner als bei den Oxyden. Nur beim Schlußglied, dem Yb, ist der Θ -Wert für das Oxyd etwas kleiner als für das Selenid.

Besonders wichtig ist für unsere Fragestellung das unter 4. genannte Ergebnis. Es zeigt, daß der Einfluß der Gitterfelder im großen und ganzen in dem erwarteten Sinne liegt: je größer die Gitterenergie ist, desto größer sind bei den hier untersuchten Chalkogeniden auch die Abweichungen vom CURIE'schen Gesetz. Freilich sind die Unterschiede gering. Außerdem gibt diese Regel nur eine erste, rohe Annäherung.

III. Über das Auftreten von Polyverbindungen bei den Chalkogeniden der seltenen Erden

A. Die Wertigkeit der Metallionen

Bezüglich der Konstitution der Polyverbindungen ist von W. KLEMM, K. MEISEL und U. v. VOGEL²⁾ auf magnetischem Wege

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei anderen Verbindungen; vgl. dazu z. B. L. C. JACKSON, Proc. phys. Soc. 48 (1936), 741.

²⁾ W. KLEMM, K. MEISEL u. H. U. v. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 123.

bereits bewiesen worden, daß die Polysulfide 3-wertige Kationen besitzen. Das gleiche gilt für die Polyselenide. So wurden z. B. für Pr_2Se_4 Molekularsuszeptibilitäten gemessen, die denen des Pr_2Se_3 praktisch gleich sind.

B. Die formelmäßige Zusammensetzung

Alle bisher bekannten Chalkogen-Polyverbindungen der seltenen Erden entsprechen der Formel Me_2X_4 . Von den vorhandenen X^{2-} -Ionen ist also immer nur jedes dritte in der Lage, ein neutrales Atom anzulagern. Soweit vorläufige Versuche erkennen lassen, ist dies auch bei den Polytelluriden der Fall. Eine Erklärung wird sich vermutlich erst geben lassen, wenn man die Gitter kennt.

C. Die Beständigkeit

1. Allgemeine Betrachtungen. Die Fähigkeit zur Bildung von Polyverbindungen steht, wie von W. BILTZ¹⁾ hervorgehoben ist, in engem Zusammenhang mit der Gitterenergie der Stammsubstanz.

a) Hält man das Anion konstant, so sind die Polyverbindungen um so beständiger, je geringer die Gitterenergie ist, d. h. je niedriger die Ladung und je größer das Volumen des Kations ist. So finden sich z. B. beim Cäsium sehr viele Polyverbindungen; bei den anderen Alkalimetallen ist die Tendenz weniger ausgeprägt. Ebenso nimmt die Neigung zur Bildung von Polyverbindungen beim Übergang von den Alkaliverbindungen zu denen der Erdalkalien und besonders denen der Erden stark ab.

Dieses Verhalten ist leicht zu verstehen. In diesen Fällen liegt im wesentlichen stets die gleiche Anlagerungsenergie vor [z. B. bei den Polysulfiden wie La_2S_4 -Anlagerung eines S-Atoms an ein S^{2-} -Ion²⁾]. Dagegen wächst die Aufweitungsarbeit mit steigender Gitterenergie.

b) Bei konstantem Kation wächst die Tendenz zur Bildung von Polyverbindungen mit steigender Größe und steigender Ladung des Anions. So sind z. B. die Polyjodide und -sulfide viel beständiger als die Polychloride.

Die theoretische Deutung dieser Erscheinungen ist schwieriger; es läßt sich dazu etwa folgendes sagen:

¹⁾ W. BILTZ, Naturwiss. 13 (1925), 500; vgl. dazu auch A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, deutsch von L. u. W. KLEMM, Leipzig 1931, S. 174.

²⁾ Von der Einwirkung der Kationen auf die Neutralatome, die die Wirkung der Anionen unterstützt, sehen wir hier ab.

α) Betrachtet man den Übergang vom Chlorid zum Jodid, so wird die Aufweitungsarbeit nicht sehr verschieden sein. Denn einerseits würde die geringere Gitterenergie des Jodids bei gleicher Aufweitung eine geringere Aufweitungsenergie bedingen. Andererseits muß beim Jodid stärker aufgeweitet werden, wodurch sich die Aufweitungsarbeit wieder vergrößert. Bezüglich der Anlagerungsarbeit ist folgendes zu sagen. Man kann die Bindungskräfte in einem homogenen Komplex wie J_3^- auffassen als polarisierende Wirkung eines J^- -Ions auf zwei J-Atome. Vergleicht man einen Cl_3^- und einen J_3^- -Komplex, so wird die entscheidende Größe die Polarisierbarkeit der neutralen Halogenatome sein. Diese ist beim Jod natürlich viel größer als beim Chlor. Andererseits ist freilich der Abstand zwischen Ion und Atomen im J_3^- -Komplex größer als im Cl_3^- -Komplex, was wieder eine Abnahme der Anlagerungsenergie bedingt. Jedoch dürfte dieser letzte Faktor nicht so viel ausmachen, wie der erste. Schätzt man alle Einflüsse roh ab, so läßt sich verständlich machen, daß die Polyjodide beständiger sind als die Polychloride. Entsprechendes gilt für den Übergang vom Oxyd zum Selenid.

β) Beim Übergang vom Chlorid zum Sulfid ist ohne weiteres klar, daß die Aufweitungsarbeit beim Sulfid viel größer ist als beim Chlorid. Andererseits dürfte aber wegen der doppelten Ladung des Anions und der größeren Polarisierbarkeit des Chalkogenatoms die Anlagerungsarbeit beim Schwefel ebenfalls sehr viel größer sein als beim Chlor. Auch hier macht die Vergrößerung der Anlagerungsarbeit mehr aus als die Zunahme der Aufweitungsarbeit. So läßt sich verstehen, daß man wohl beständige Polysulfide kennt, nicht aber Polychloride.

2. Die experimentellen Ergebnisse bei den seltenen Erden. Geht man von diesen allgemeinen Betrachtungen auf den hier vorliegenden Spezialfall über, so zeigt sich, daß die theoretischen Erwartungen erfüllt sind:

a) Variation des Kations: Wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, sind nur die größten Kationen (geringste Gitterenergie) in der Lage, Polyverbindungen zu bilden. Beim Yttrium und Scandium sind dementsprechend Polyverbindungen überhaupt noch nicht hergestellt worden.

Polyoxyde	Polysulfide	Polyselenide
—	La_2S_4	La_2Se_4
—	Ce_2S_4	Ce_2Se_4
—	—	Pr_2Se_4
—	—	(Nd_2Se_4)

Während man ferner beim Barium noch ein recht beständiges Superoxyd kennt, sind Polyoxyde bei den seltenen Erden unbekannt. Ebenso dürfte die Beständigkeit der Bariumpolysulfide viel größer sein als die der entsprechenden Lanthanverbindung.

b) Variation des Anions. α) Die Zahl der bekannten Polyverbindungen nimmt von den Oxyden über die Sulfide zu den Seleniden zu, ganz wie es nach S. 94 u. 95 zu erwarten war.

β) Polyhalogenide sind bisher nicht bekannt geworden.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet. Ferner unterstützten uns Herr Generaldirektor Dr. Dr. Ing. e. h. WILHELM FEIT sowie die Auer-Gesellschaft durch die Überlassung von Ausgangsmaterial, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Zusammenfassung

1. Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf die Oxyde bzw. Chloride wurden die Sesquiselenide von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb sowie von Y und Sc hergestellt. Beim La, Ce, Pr und Nd erhielt man außerdem Polyselenide der Formel Me_2Se_4 , beim Nd allerdings nicht in reiner Form.

2. Es werden die Farben, Dichten, Röntgendiagramme und die magnetischen Daten der dargestellten Verbindungen bestimmt und die Ergebnisse erörtert.

3. Es wird eine Übersicht über die bisher bekannten Polyverbindungen der seltenen Erden gegeben.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1937.